N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 9206

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel CABANE

SPECTRES DE MOBILITE DES IONS CREES DANS LES GAZ A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Soutenue le 7 novembre 1973, devant la Commission d'Examen

M.	BRICARD	Président
Mme	FAYARD	Examinateurs
M.	MAGNAN	
M.	PRADEL	Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 9206

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel CABANE

SPECTRES DE MOBILITE DES IONS CREES DANS LES GAZ A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Soutenue le 7 novembre 1973, devant la Commission d'Examen

M.	**BRICARD**	Président
Mme	**FAYARD**	Examinateurs
M.	**MAGNAN**	
M.	**PRADEL**	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Physique des Aérosols de l'Université PARIS VI, sous la direction de Monsieur le Professeur BRICARD qui voudra bien y trouver l'hommage de ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'il m'a apportée sans réserve.

Elle résulte d'une collaboration entre le laboratoire de Physique des Aérosols et le Service Technique d'Etudes de Protection et de Pollution atmosphérique (CEA) et je tiens à remercier Monsieur PRADEL, qui est à la tête de ce service, de s'être intéressé à mon travail.

Je remercie Madame FAYARD, Professeur à l'Université PARIS XI et Monsieur MAGNAN, Professeur à l'Université PARIS VI qui m'ont fait le grand honneur d'accepter de participer au jury chargé de juger cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur MADELAINE du STEPPA-CEA pour les encouragements et les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer tout au long de cette étude.

Mes remerciements vont enfin aux chercheurs et techniciens du laboratoire de Physique des Aérosols, du STEPPA-CEA et de l'Institut d'Optique, et plus particulièrement à Messieurs KRIEN, MILANI, MONGRENIER et PRIGENT pour l'aide précieuse et amicale qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548021_0015

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES

1) Définitions 11

a) Mobilité k 11

b) Validité de la définition de la mobilité 12

c) Généralisation de la notion de mobilité 14

2) Expression théorique de la mobilité 15

a) Théorie de Langevin 17

b) Théorie de Mason 20

3) Détermination expérimentale de $(\frac{E}{p})_c$ 24

4) Mobilité dans les mélanges gazeux, loi de Blanc 29

5) Interactions ion - molécule 30

a) Transfert de charge 30

b) Réactions chimiques 32

c) Formation d'agglomérats 32

6) Nucléation - Théorie de Thomson Volmer 35

CHAPITRE II - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1) Principe de la mesure 41

a) Dispositif expérimental 41

b) Amplification des signaux 46

2) Source d'ions 48

a) Rappels sur l'ionisation α 48

b) Production d'un courant ionique 49

c) Courant ionique, densité ionique 49

3) Espace d'évolution des ions 52

a) Temps d'évolution τ 52

b) Mesure du temps d'évolution 54

4) Ensemble de mesure de la mobilité 56

a) Montage mécanique 56

b) Alimentation électrique 56

c) Mesure de la mobilité 58

5) Système d'introduction de gaz 58

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) Etude de la mobilité des ions dans l'air du laboratoire en fonction du temps d'évolution 63

1) Ions positifs dans l'air du laboratoire 64

2) Ions négatifs dans l'air du laboratoire 68

3) Discussion et interprétation des résultats 70

a) Spectre discret 70

b) Spectre continu 73

II) Etude de la mobilité des ions du spectre discret dans des gaz de composition contrôlée 78

A) Etude des ions du spectre discret en fonction de l'hygrométrie 78

1) Argon 80

a) Ions positifs 80

b) Ions négatifs 83

2) Néon 85

3) Azote 85

4) Air reconstitué 86

a) Ions positifs 86

b) Ions négatifs 89

5) Conclusion 91

B) Etude des ions positifs produits dans les mélanges Azote - Anhydride sulfureux et Azote - Oxydes d'azote 92

1) Mélange N_2 - SO_2 92

2) Mélange N_2 - NO 92

3) Mélange N_2 - NO_2 93

4) Conclusion 93

III) Etude de la mobilité des ions du spectre continu dans des gaz de composition contrôlée 95

1) Etude des ions du spectre continu en fonction de l'hygrométrie et du paramètre de vieillissement 95

2) Discussion des résultats 97

IV) Etude de la mobilité des ions positifs dans l'air reconstitué en fonction du champ de mesure 99

A) Spectre continu 99

B) Spectre discret 99

C) Discussion et interprétation des résultats 102

1) Spectre continu 102

2) Spectre discret 103

3) Conclusion 106

CONCLUSION 111

I N T R O D U C T I O N

L'étude dans l'air atmosphérique des particules chargées dues à l'action des rayonnements ionisants (rayons cosmiques, radioactivité naturelle) ainsi que l'étude des ions créés artificiellement dans les gaz purs ont suscité de nombreux travaux. Un paramètre souvent mesuré est la mobilité en dépit du fait qu'il est assez difficile de la relier aux propriétés physicochimiques des ions (masse, structure).

Les mesures effectuées sur les ions présents dans l'air atmosphérique ont le plus souvent été réalisées avec une assez faible précision en raison de la faible densité ionique ; de plus, elles concernent des ions dont le temps de contact avec l'air est très variable, compris entre 0 et 60 secondes, vie moyenne d'un ion dans les conditions atmosphériques normales. Dans les gaz purs, des mesures plus précises ont pu être faites pour des temps d'évolution fixés, mais de faibles valeurs, inférieurs à la milliseconde ; par ailleurs, dans ce cas, les mesures ont été réalisées à pression réduite.

Dans un travail précédent, nous avions entrepris de créér artificiellement des ions par effet couronne dans l'air atmosphérique et nous avions obtenu un certain nombre de résultats nouveaux (variation discrète ou continue de la mobilité en fonction du temps d'évolution, influence du degré hygrométrique de l'air).

Nous avons pour but ici de développer la méthode mise au point précédemment, en l'appliquant aussi bien à l'air atmosphérique qu'à des gaz de composition contrôlée de façon à étudier le comportement des ions en fonction de leur

temps d'évolution et du degré hygrométrique du gaz. Les ions ne sont plus créés par effet couronne mais par ionisation α de façon à avoir une production d'ions plus stable dans le temps. Les mesures sont réalisées à la pression atmosphérique.

La première partie de ce travail est constituée par un bref exposé des modèles théoriques définissant la mobilité et par des rappels sur la théorie de la nucléation et la formation d'agglomérats sur ces ions.

Dans la deuxième partie, consacrée au dispositif expérimental mis au point pour cette étude, nous exposons les procédés de mesure de la mobilité et du temps d'évolution ainsi que le système d'introduction d'impuretés gazeuses dans les gaz purs.

Enfin, la troisième partie est constituée par les résultats expérimentaux et leur discussion : étude de la mobilité des ions en fonction du temps d'évolution dans l'air atmosphérique et dans les mélanges gaz pur - vapeur d'eau, variation de la mobilité en fonction du champ de mesure.

Chapitre I

RAPPELS THEORIQUES

1) DEFINITIONS

a) Mobilité

Une particule chargée, ou ion, de masse m, se trouvant dans un milieu homogène et soumise à un champ électrique $\vec{E}$ acquiert, sous l'effet de ce champ, une vitesse constante $\vec{v}_D$, appelée vitesse de dérive, reliée à $\vec{E}$ par :

$$\vec{v}_D = k \vec{E} \qquad (1)$$

le paramètre k est appelé mobilité de l'ion, on l'exprime en général en $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.

Si k est la mobilité mesurée dans un gaz à la température T et à la pression P, on définit la mobilité réduite k_o telle que :

$$k_o = k \frac{P}{P_o} \frac{T_o}{T} \qquad (2)$$

en prenant $T_o = 273°$ K et $P_o = 10^5$ Pascals.

b) Validité de la définition de k

- La relation (1) n'est valable que si l'énergie d'agitation thermique de la particule chargée est grande devant l'énergie qu'elle acquiert sous l'effet du champ.

On montre [1], [2], [3] que la variable $\frac{E}{p}$ (E : module du champ électrique régnant dans le gaz à la pression p) définit le rapport entre l'énergie W_E acquise par l'ion sous l'effet du champ électrique et l'énergie W_T d'agitation thermique :

$$\frac{W_E}{W_T} = \frac{\left[\frac{m_o}{m} + \frac{m}{m_o}\right] e E \lambda}{k T}$$

où λ représente le libre parcours moyen de l'ion de masse m dans le gaz, à la température T, dont les molécules ont la masse m_o (k : constante de Boltzmann).

Si N est le nombre de molécules de gaz par centimètre cube, en se limitant aux chocs élastiques, on peut écrire λ en fonction de N, m_o, m et σ_{12} (σ_{12} : distance des centres de l'ion et de la molécule, supposés sphériques, au contact ; σ_{12}^2 est proportionnel à la section efficace de collision élastique) :

$$\lambda^{-1} = \Pi N \sigma_{12}^2 \left[1 + \frac{m}{m_o}\right]^{1/2}$$

et, en écrivant que la pression p du gaz est p = N k T, on obtient :

$$\frac{W_E}{W_T} = \frac{\left[\frac{m_o}{m} + \frac{m}{m_o}\right] e E}{\Pi p \sigma_{12}^2 \left[1 + \frac{m}{m_o}\right]^{1/2}}$$

soit :

$$\frac{W_E}{W_T} = \left[\frac{E}{p}\right] \cdot \left[\frac{E}{p}\right]_c^{-1} \qquad (3)$$

avec :

$$\left[\frac{E}{p}\right]_c = \frac{\Pi \sigma_{1,2}^2}{e} \left[\frac{m + m_o}{m_o}\right]^{1/2} \left[\frac{m\, m_o}{m^2 + m_o^2}\right] \qquad (4)$$

Donc, pour pouvoir écrire la relation de proportionnalité entre le champ électrique et la vitesse de dérive de l'ion, il faut satisfaire à :

$$\frac{W_E}{W_T} << 1$$

c'est-à-dire :

$$\left[\frac{E}{p}\right] << \left[\frac{E}{p}\right]_c \qquad (5)$$

- Il faut de plus que la densité ionique soit suffisamment faible pour que l'on puisse admettre que l'ion se déplace dans le champ électrique effectivement appliqué, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de modification du champ due à la charge d'espace.

Si n est le nombre d'ions par cm^3, E le champ électrique et L une dimension de l'appareil de mesure, on obtient :

$$n << \frac{E}{4 \Pi e L} \qquad (6)$$

- Les forces électrostatiques d'interaction charge - charge ne doivent pas intervenir, il est donc nécessaire que le travail de la force de Coulomb agissant sur un ion pendant un libre parcours moyen soit faible devant l'énergie de l'ion, soit :

$$n^{2/3} \ll \frac{pq}{e^2} \qquad (7)$$

si l'énergie d'agitation thermique est prépondérante (champ faible).

c) Généralisation de la notion de mobilité (théorie de Wannier)

Dans le cas où il n'y a plus la condition restrictive (5) sur $\frac{E}{p}$ et où charge d'espace et forces de Coulomb sont encore négligeables, G. H. Wannier [4] a donné les lois de variation de la vitesse v_d d'un ion en fonction de $\frac{E}{p}$.

- Si le champ électrique E est élevé :

$$v'_d \propto \sqrt{\frac{E}{p}}$$

que l'on peut écrire :

$$v'_d = A \sqrt{\frac{E}{p}} \qquad (8)$$

où A est une constante ; si l'on appelle k' la mobilité dans ce cas, on a par définition de la mobilité :

$$v'_d = k' E$$

d'où :

$$k' = \frac{A}{\sqrt{E \cdot p}}$$

et, en notant k'_o la mobilité ramenée à la pression p_o (donnée par $k'_o = k' \frac{p}{p_o}$), on obtient :

$$k'_o = \frac{A}{p_o} \left[\frac{E}{p}\right]^{-1/2} \qquad (9)$$

- Si E est faible :

$$v_d \propto \frac{E}{p}$$

que l'on peut écrire :

$$v_d = k_o \frac{E}{p} \qquad (10)$$

où k_o est une constante, mobilité de l'ion à la pression p_o, comme $k_o = k \frac{p}{p_o}$, on arrive à $v_d = kE$, relation classique définissant la mobilité dans ce cas.

2) EXPRESSION THEORIQUE DE LA MOBILITE

Notations :

paramètres définissant le gaz

- d_o : diamètre d'une molécule
- ε : constante diélectrique
- p : pression
- T : température
- ρ : densité
- m_o : masse d'une molécule
- N : nombre de molécules par unité de volume

paramètres définissant l'ion

- d : diamètre
- q : charge
- m : masse
- k : mobilité

$\sigma = \frac{d + d_o}{2}$ distance lors d'un choc élastique entre le centre de l'ion et le centre de la molécule (σ^2 est proportionnel à la section efficace de collision élastique).

$x = \frac{d}{d_o}$ rapport des diamètres.

a) Théorie de Langevin :

En se plaçant dans le cas où les inégalités (5) (6) et (7) sont satisfaites, P. Langevin [5] a proposé une théorie de la mobilité où ions et molécules sont assimilés à des sphères solides impénétrables et où n'interviennent que les chocs élastiques ion - molécule et les interactions de polarisation dues à la force de polarisation attractive F.

$$F = \frac{(\varepsilon - 1)\, m_o}{2\, \Pi\, \rho} \quad \frac{q^2}{r^5} \qquad (11)$$

entre un ion et une molécule (r est la distance des centres de l'ion et de la molécule).

Le potentiel d'interaction est représenté sur la figure 1. La mobilité d'un ion obéit à la loi :

$$k = \left[\frac{3}{16\, y}\right]\left[\frac{1}{(\varepsilon - 1)\, \rho} \quad \left(\frac{m_o + m}{m}\right)\right]^{1/2} \qquad (12)$$

où $\frac{3}{16\, y}$ est fonction du paramètre μ :

$$\mu = \frac{q}{\sigma^2} \left[\frac{\varepsilon - 1}{8 \Pi p} \right]^{1/2}$$

$$= \frac{q}{d_o^2} \left[\frac{2 (\varepsilon - 1)}{\Pi p} \right]^{1/2} \frac{1}{(x + 1)^2} \qquad (13)$$

Lorsque le diamètre d de l'ion est faible, les forces de polarisation (11) sont importantes, à la limite si d tend vers zéro, les chocs élastiques n'ont plus d'influence et l'on a :

$$\frac{3}{16 y} = 0,510 \qquad (14)$$

et

$$k = 0,510 \left[\frac{1}{(\varepsilon - 1) \rho} \left(\frac{m_o + m}{m} \right) \right]^{1/2}$$

Lorsque le diamètre des ions augmente, les chocs élastiques ont le rôle essentiel et :

$$\frac{3}{16 y} = \frac{3 \mu}{4} \qquad (15)$$

et

$$k = \frac{3q}{4} \frac{1}{\sigma^2} \left[\frac{1}{8 \Pi p \rho} \left(\frac{m_o + m}{m} \right) \right]^{1/2}$$

Dans le cas de l'air à température et pression normales, pour des ions portant une seule charge élémentaire, en prenant pour l'air $m_o = 29$ et $d_o = 3,5$ Å, et en utilisant les valeurs numériques de $\frac{3}{16 y}$ en fonction de μ données par Hassé [6], on a tracé les courbes :

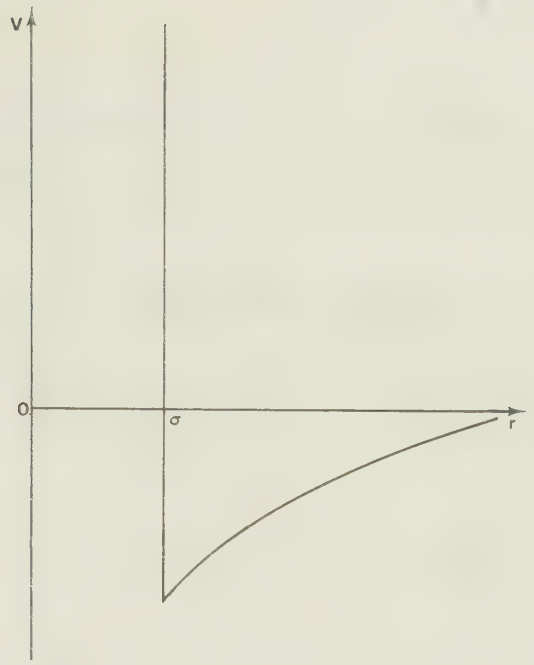


Figure 1

Potentiel d'interaction ion - molécule neutre utilisé par Langevin [5].

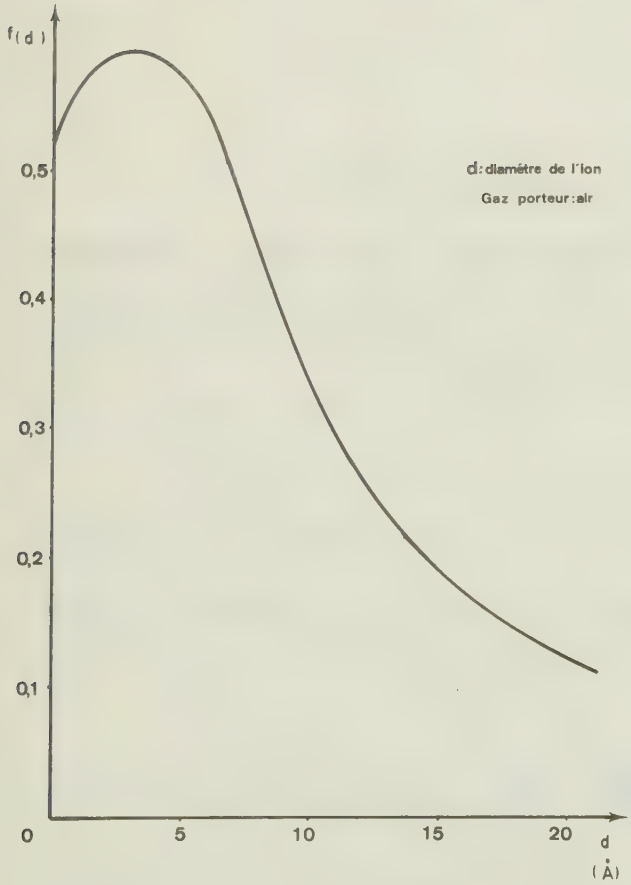


Figure 2 : Courbe $\frac{3}{16\,y} = f(d)$ d'après la théorie de Langevin [5].

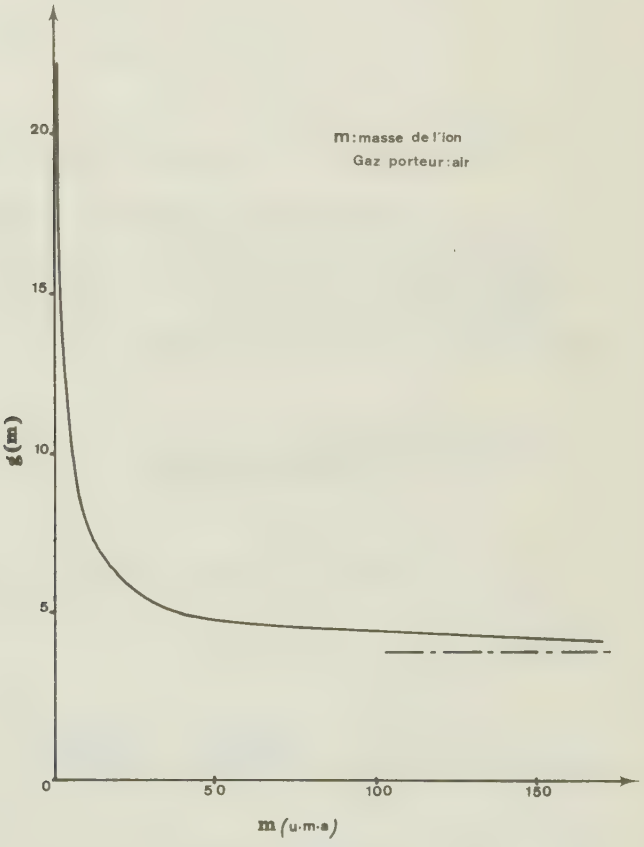


Figure 3 : Courbe $\frac{k}{\frac{3}{16\,y}} = g(m)$ d'après la théorie de Langevin [5].

$$\frac{3}{16\ y} = f(d) \qquad (16) \quad \text{Figure 2}$$

et

$$\frac{k}{\frac{3}{16\ y}} = \left[\frac{1}{(\varepsilon - 1)\ \rho}\ \left(\frac{m_o + m}{m}\right)\right]^{1/2}$$

$$= g(m) \qquad (17) \quad \text{Figure 3}$$

(lorsque $m \to \infty$, $g(m) \to \left[(\varepsilon - 1)\rho\right]^{-1/2}$).

La mobilité, exprimée en $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, d'un ion caractérisé par sa masse m (en u.m.a.) et son diamètre d (en $\mathring{A}$) est alors obtenue à partir de (12) sous la forme :

$$k = f(d) \cdot g(m)$$

les valeurs de f (d) et g (m) étant lues sur les figures 2 et 3.

La théorie de Langevin donne des résultats en accord avec l'expérience (ions moléculaires dans les gaz rares [7], ions métalliques dans l'azote [8]), bien que le potentiel correspondant manque de réalisme.

b) Théorie de Mason :

- Mason et Schamp [9] ont exprimé la mobilité sous la forme plus générale :

$$k = \frac{3\ e}{16\ N}\ \left[\frac{1}{m_o} + \frac{1}{m}\right]^{1/2}\ \left[\frac{2}{kT}\right]^{1/2}\ \frac{1}{\Omega_D} \qquad (18)$$

Ω_D : section efficace de collision, Ω_D est une fonction de $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ où ε est la valeur minimale du potentiel V (r) d'interaction ion - molécule.

Dans V (r) interviennent :

- un terme répulsif en r^{-12} (forces à court rayon d'action représentant le terme de collision)

- un terme attractif en r^{-6} (forces à long rayon d'action représentant les attractions dipôle-dipôle ou charge - quadrupôle)

- et un terme en r^{-4} (forces à long rayon d'action représentant l'attraction charge-dipôle).

D'où :

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{2} \left[(1 + \gamma) \left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 4\gamma \left(\frac{r_m}{r}\right)^{6} - 3 (1 - \gamma) \left(\frac{r_m}{r}\right)^{4} \right] \quad (19)$$

(Figure 4) où γ est un paramètre d'ajustement et r_m la position du minimum de potentiel ε, telle que l'on a, pour un gaz de polarisabilité α :

$$\varepsilon = \frac{e^2 \alpha}{3 r_m^4 (1 - \gamma)} \quad (20)$$

Ce type de potentiel permet d'obtenir des valeurs théoriques plus proches des résultats expérimentaux que ne le permettent les formules de Langevin (SF_5^-, SF_6^- dans divers gaz [10]).

En écrivant que la masse d'un atome ou d'un ion est proportionnelle au cube de son rayon, d'où :

$$r_m = A \left[1 + \left(\frac{m}{m_o}\right)^{1/3} \right] \quad (21)$$

(A est une constante reliée au gaz de masse moléculaire m_o), Caroll et Mason [11],

utilisant le potentiel de la formule (19), ont obtenu une loi k = f (m) qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux dans le cas d'ions polymoléculaires dans l'azote [12] [13].

- Dans le cas des ions polyatomiques, Mason, O'Hara et Smith [14] ont proposé un potentiel de la forme :

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{2}\left[\left[\frac{r_m - a}{r - a}\right]^{12} - 3\left[\frac{r_m - a}{r - a}\right]^{4}\right] \qquad (22)$$

avec :

$$\varepsilon = \frac{e^2 \alpha}{3 (r_m - a)^4}$$

correspondant à une charge localisée à la surface de la sphère de rayon a (a étant un paramètre ajustable) (Figure 5).

Les lois k = f (m, r) obtenues par ce potentiel ont approximativement la même allure que celles obtenues par le potentiel précédent, et, d'après Mason, il faut attendre d'avoir des informations plus complètes avant de faire un choix entre ces modèles.

Pour des valeurs assez élevées de la masse des ions, les résultats obtenus par les potentiels de Mason et Langevin sont comparables ; en raison de la complication des modèles de Mason et des incertitudes qui existent encore, nous utiliserons les formules de Langevin qui reposent sur un modèle plus schématique mais sont d'un emploi plus facile.

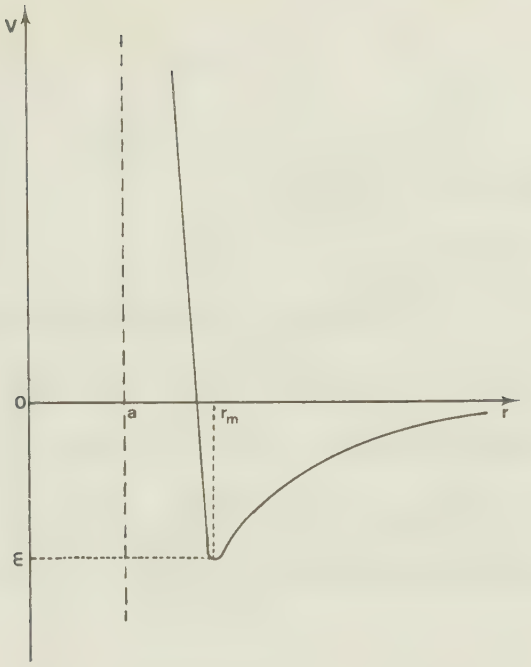


Figure 5

Potentiel d'interaction ion - molécule neutre utilisé par Mason, O'Hara et Smith [14].

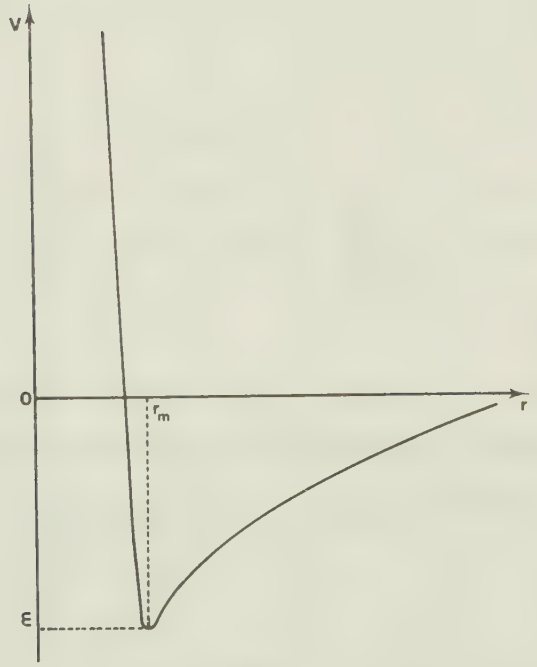


Figure 4

Potentiel d'interaction ion - molécule neutre utilisé par Mason et Schamp [9].

3) DETERMINATION EXPERIMENTALE DE $\left[\frac{E}{p}\right]_c$

- Comme on l'a vu précédemment (paragraphe 1.c), les lois $v_D = f\left(\frac{E}{p}\right)$ et $k = f\left(\frac{E}{p}\right)$ sont totalement différentes selon que l'on se trouve à des valeurs de $\frac{E}{p}$ supérieures ou inférieures à la valeur critique $\left[\frac{E}{p}\right]_c$. Dans le cas de la vitesse de dérive, par exemple, si l'on porte v_D en fonction de $\frac{E}{p}$ sur un diagramme log . log pour des valeurs de $\frac{E}{p} < \left[\frac{E}{p}\right]_c$, on aura d'après (10) :

$$\log v_D = \log \left[\frac{E}{p}\right] + \log k_o$$

soit une droite de pente unité, et pour des valeurs de $\frac{E}{p} > \left[\frac{E}{p}\right]_c$, on aura d'après (8) :

$$\log v_D = \frac{1}{2} \operatorname{Log} \left[\frac{E}{p}\right] + \log A$$

soit une droite de pente $\frac{1}{2}$, l'intersection des deux droites donne une valeur de $\frac{E}{p}$ que l'on peut assimiler à $\left(\frac{E}{p}\right)_c$. On voit un exemple sur la figure 6, d'après J. A. Hornbeck [15].

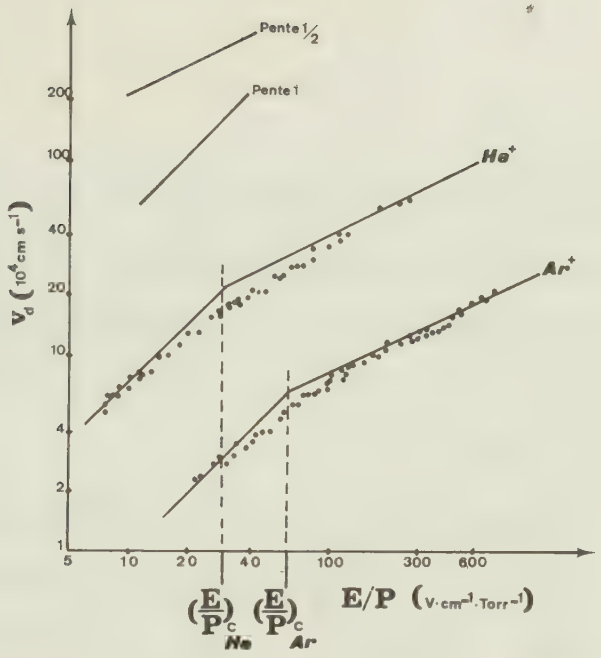


Figure 6

Variation de v_D vitesse de dérive des ions sous l'effet du champ E en fonction de $(\frac{E}{p})$ d'après les expériences de Hornbeck et Varney [15] [16].

T A B L E A U - I -

Ion	Gaz	m (u.m.a.)	$(\frac{E}{p})_c$ mesuré (V.cm^{-1}.torr^{-1})	$\Pi \sigma_{12}^2$ (A_o^2)	$(\frac{E}{p})_c$ calculé (V.cm^{-1}.torr^{-1})	$\frac{(\frac{E}{p})_c \text{ mesuré}}{(\frac{E}{p})_c \text{ calculé}}$
H_e^+	He	4	30	15	0,82	27
Ne^+	Ne	20	35	21	1,2	34
Ar^+	Ar	40	65	42	2,45	38
Kr^+	Kr	84	110	59	3,45	31
Xe^+	Xe	131	150	67	3,95	26

Comparaison de $(\frac{E}{p})_{mesuré}$ et $(\frac{E}{p})_{calculé}$ d'après les expériences de Hornbeck et Varney [15] [16].

- En utilisant les résultats expérimentaux de J. A. Hornbeck et R. N. Varney et les valeurs des sections efficaces de collision obtenues à partir de leurs résultats [15] [16], on peut comparer $(\frac{E}{p})_c$ expérimental à $(\frac{E}{p})_c$ calculé d'après (4).

On obtient le tableau I.

On voit que la valeur théorique est très inférieure à la valeur expérimentale, mais que le rapport entre ces valeurs est toujours du même ordre, $\left[(\frac{E}{p})_c \text{ expérimental}\right] . \left[(\frac{E}{p})_c \text{ théorique}\right]^{-1} \simeq 30$, la formule (4) s'applique donc bien, seule la définition de $(\frac{E}{p})_c$ expérimental doit être modifiée ; il conviendrait mieux alors de définir $(\frac{E}{p})_c$ en fonction de la distance courbe expérimentale -droite théorique de pente 1, ce qui est malaisé en raison de la dispersion des points expérimentaux. On peut remarquer, sur la figure 6, que pour une valeur de $(\frac{E}{p})$ environ trois fois plus faible, il y a pratiquement concordance entre la droite de pente 1 et les valeurs expérimentales.

- Dans le cas des ions alcalins dans l'azote, on peut citer les expériences de J. H. Mitchell [17]. Ici, les résultats sont en contradiction avec ce qui précède (Figure 7). Quand $(\frac{E}{p})$ augmente, on observe une augmentation de la mobilité, alors que la théorie de Wannier prévoit une diminution. Cette déviation peut être expliquée soit par une modification de la nature de l'ion, soit par une modification des forces d'interaction quand l'énergie de l'ion augmente.

En utilisant les valeurs de $\sigma_{1\,2}$ données par V. M. Goldschmidt [18] pour les ions alcalins, on a comme précédemment calculé $(\frac{E}{p})_c$ et on l'a comparé aux valeurs expérimentales (Tableau II).

T A B L E A U - II -

Ion	m (uma)	$(\frac{E}{p})_c$ mesuré ($V.cm^{-1}.torr^{-1}$)	$m.(\frac{E}{p})_c$	σ_{12} ($\AA^2$)	$(\frac{E}{p})_c$ calculé ($V.cm^{-1}.torr^{-1}$)	$\frac{(\frac{E}{p})_c \text{ mesuré}}{(\frac{E}{p})_c \text{ calculé}}$
Li^+	7	55	385	2,35	0,37	155
NH_3^+	17	23	390	-	-	-
Na^+	23	18	415	2,55	1,1	16
K^+	39	10	390	2,80	1,5	6,6
$NaNH_3^+$	40	9	360	-	-	-
Rb^+	85,5	5	425	3,06	1,45	4
Cs^+	133	3	400	3,22	1,35	2

Comparaison de $(\frac{E}{p})_{mesuré}$ et $(\frac{E}{p})_{calculé}$

d'après les expériences de Mitchell [17].

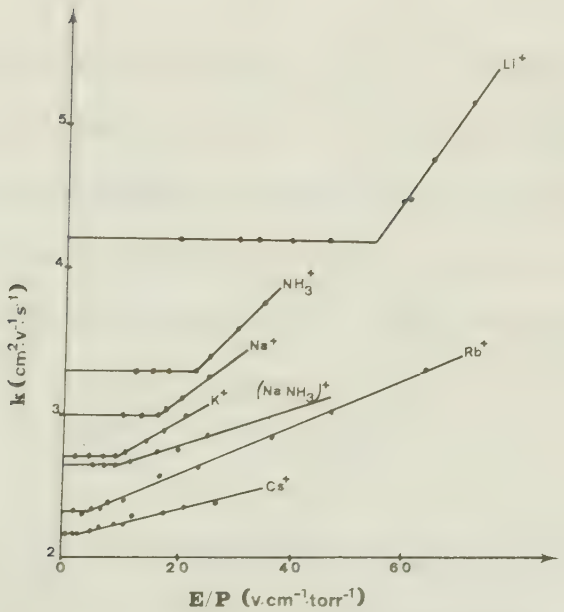


Figure 7

Variation de k en fonction de $(\frac{E}{p})$ d'après les expériences de Mitchell [17].

T A B L E A U - III -

k ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	m (u.m.a.)	σ_{12} (Å)	$(\frac{E}{p})_c$ ($V.cm^{-1}.torr^{-1}$)
1,7	20	9	13
1,7	100	7	7
1,7	200	6	3,5
0,8	500	9	5
0,8	1 000	9	3,5
0,8	2 000	9	2,2
0,4	2 000	13	5
0,4	5 000	13	3
0,4	10 000	13	2

Détermination de $(\frac{E}{p})_c$ pour différentes masses et mobilités.

On voit que la valeur expérimentale de $(\frac{E}{p})_c$ diminue avec la masse (le produit m . $(\frac{E}{p})_c$ est à peu près constant), la valeur théorique de $(\frac{E}{p})_c$, inférieure à la valeur expérimentale, augmente jusqu'à une valeur de m comprise entre m_o et 2 m_o puis diminue.

- On peut calculer $(\frac{E}{p})_c$ pour un certain nombre de valeurs de la mobilité en attribuant aux ions une masse arbitraire et en déduisant σ_{12} de k et m par les formules de Langevin. Les résultats sont donnés dans le tableau III.

Les valeurs calculées de $(\frac{E}{p})_c$ sont toujours supérieures à 2 V cm^{-1} $torr^{-1}$. On peut penser que, comme précédemment, les valeurs expérimentales de $(\frac{E}{p})$ à partir desquelles $\vec{v}_D = k \vec{E}$ n'est plus vérifiée, doivent être supérieures aux valeurs calculées. Donc $(\frac{E}{p})_c < 2$ doit représenter la condition de validité de la définition de la mobilité.

4) MOBILITE DANS LES MELANGES GAZEUX - LOI DE BLANC

Soit un mélange de deux gaz, A et B, les concentrations en molécules de ces gaz étant respectivement $n_A = (1 - f)$ et $n_B = f$. Blanc [19] a démontré que, pour un ion de nature donnée, la mobilité K_{oAB} mesurée dans le mélange est reliée à K_{oA}, mobilité dans le gaz A seul et à K_{oB}, mobilité dans le gaz B seul par :

$$\frac{1}{K_{oAB}} = \frac{(1 - f)}{K_{oA}} + \frac{f}{K_{oB}} \qquad (23)$$

On voit que $\frac{1}{K_{oAB}}$ est une fonction linéaire de f, cette loi est bien vérifiée expérimentalement, sauf pour les faibles valeurs des concentrations où l'on peut penser qu'il se produit un changement de nature de l'ion.

5) INTERACTIONS ION - MOLECULE

Dans ce qui précède, nous avons considéré le déplacement d'un ion dans un gaz neutre donné, cet ion pouvant être produit artificiellement dans le gaz (ion métallique par exemple) ou obtenu par ionisation du gaz lui-même. En réalité, l'ion dont on mesure la mobilité a une assez forte probabilité de n'être pas celui qui a été produit initialement. Nous allons citer un certain nombre de réactions ion - molécule pouvant conduire à un changement de nature de l'ion.

a) Transfert de charge

Lorsqu'il y a collision ion-molécule, il peut se produire un transfert de charge. Par exemple, si dans l'air on produit des ions N_2^+ et O_2^+, les ions N_2^+ disparaissent très rapidement par la réaction :

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$$

et il n'y a plus que des ions O_2^+ en présence de molécules neutres.

Soit la réaction générale :

$$A^+ + B \rightarrow A + B^+$$

cette réaction a lieu si le potentiel d'ionisation de B est inférieur à celui de A. De même $A^- + B \rightarrow A + B^-$ se produit si l'affinité électronique de B est supérieure à celle de A.

T A B L E A U - IV -

Gaz	Masse (u.m.a.)	Potentiel d'ionisation (e.V.)	Affinité électronique (e.V.)	Constante diélectrique $(\varepsilon - 1) \cdot 10^6$
H	1	13,6	0,43 0,73	
H_2	2	15,43	-	253
N	14	14,53	-	
O	16	13,61	1,47	
OH	17	13,17	1,8	
H_2O	18	12,6	-	≃ 13 000
Ne	20	21,6	-	127
N_2	28	15,58	-	548
Air	29	-		536
NO	30	9,25	0,02	≃ 540
O_2	32	12,06	0,43	495
Ar	40	15,75	-	517
NO_2	46	9,79	2,38	1 300 - 3 000
O_3	48	12,3	1,9	
SO_2	64	12,8	1,12	8 400

Le tableau IV donne les affinités électroniques et les potentiels d'ionisation d'un certain nombre d'atomes ou de molécules susceptibles d'être rencontrés dans nos expériences (on donne de plus leurs constantes diélectriques).

b) Réactions chimiques :

Il peut également se produire entre ion et molécule des réactions modifiant leur nature chimique, du type :

$$A^{\pm} + B \rightarrow C^{\pm} + D$$

ou

$$A^{\pm} + B \rightarrow (A\ B)^{\pm}$$

par exemple

$$Ar^{+} + H_2O \rightarrow Ar\ H^{+} + OH$$

$$H^{+}(H_2O) + H_2O) + M \rightarrow H^{+}(H_2O)_2 + M$$

c) Formation d'agglomérats :

Si un ion se déplace dans un milieu donné, il peut se produire une agglomération de molécules neutres autour de cet ion. Le terme agglomérat, utilisé en général, n'est peut être pas très approprié ; en effet, il semble faire une distinction entre l'ion et les molécules neutres qui l'entourent alors que les forces de liaison entre cet ion et les molécules, éventuellement la délocalisation de la charge, devraient plutôt conduire à des appellations telles que

ion polymoléculaire ou polymère ionique. Deux processus de fixation des molécules sur l'ion peuvent être envisagés :

- par interaction charge - dipôle induit :

Dans le cas où l'énergie thermique de l'ion est inférieure à l'énergie potentielle de polarisation, celui-ci peut fixer de façon permanente des molécules neutres [1][2] :

$$\frac{(\varepsilon - 1)\, e^2}{8\, \Pi\, N\, \sigma^4} > \frac{3}{2}\, k\, T \qquad (24)$$

σ représentant la distance entre le centre de l'ion où l'on suppose se trouver la charge fixe et la molécule neutre de constante diélectrique ε.

Ce type d'interaction ne permet pas la formation de complexes de masse très élevée, par exemple si l'on considère l'agglomération de molécules O_2 autour d'un ion O_2^+, on obtient une valeur limite $\sigma = 5$ Å pour laquelle l'énergie potentielle de polarisation est égale à l'énergie d'agitation thermique (0,025 e V). Cette valeur de σ correspond à un nombre de molécules $n \simeq 12$ et, en utilisant les formules de Langevin, on obtient une mobilité de l'ordre de 1,4 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. En réalité, on n'observe pas d'ions polymoléculaires $(O_2^+)_n$ contenant plus de deux molécules. Ceci est dû, d'une part au fait qu'il faudrait considérer des facteurs d'entropie entre l'état gazeux et l'état condensé [3], d'autre part au côté schématique du potentiel utilisé (chocs élastiques, forces de polarisation). Bloom et Margenau [20][3], utilisant un potentiel en $a\sigma^{-12} + b\,\sigma^{-4}$ (répulsion électronique-forces de polarisation) qui diminue la profondeur du puits de potentiel, ont trouvé que le nombre de molécules neutres fixées sur l'ion était réduit d'un facteur 100 environ.

- par interaction charge dipôle permanent :

Il existe un second type d'agglomérats où les molécules neutres ont un

moment dipolaire permanent. La liaison ion molécule est alors une liaison par pont hydrogène, par exemple dans le cas des molécules d'eau. Dans le cas des ions positifs, un ion A^+ créé dans un gaz donné contenant de la vapeur d'eau peut donner par une série de réactions un ion $A^+ (H_2O)$ ou $H^+ (H_2O)$ qui ensuite fixe d'autres molécules d'eau pour donner $A^+ (H_2O)_n$ ou $H^+ (H_2O)_n$.

Il est possible de proposer dans ce cas un critère de stabilité analogue à (24).

L'énergie potentielle d'une molécule placée à la distance σ de la charge e est $\frac{e \mu \cos \theta}{\sigma^2}$, μ représentant le module du moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ de la molécule et θ l'angle que fait $\vec{\mu}$ avec la direction σ .

En admettant que θ est voisin de 0, on peut écrire comme condition de stabilité :

$$\frac{e \mu}{\sigma^2} > \frac{3}{2} kT \qquad (25)$$

Ce type d'interaction permet d'envisager la formation de complexes de masse assez élevée, par exemple, dans le cas d'ions $H^+ (H_2O)_n$, on obtient comme valeur limite de σ , $\sigma = 15$ Å. Nous voyons, avec le type d'interaction proposé ici, qu'il est possible de multiplier pratiquement par un facteur 30 le volume de l'ion. En utilisant les formules de Langevin, on obtient dans le cas où $\sigma = 15$ Å une mobilité de l'ordre de 0,2 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.

On peut faire au sujet de ce critère de stabilité les mêmes remarques que précédemment. Le remplacement éventuel des sphères solides par le potentiel en σ^{-12} diminuant le nombre de molécules fixées, il reste cependant que le potentiel charge - dipôle permanent en σ^{-2} permet de fixer un plus grand nombre de molécules que le potentiel charge dipôle induit en σ^{-4}.

Les calculs que nous venons d'exposer ici ne tiennent pas compte des autres interactions qui peuvent exister entre l'ion et les molécules (charge - quadrupole) ou entre les molécules elles-mêmes (dipôle - dipôle) ; ils sont donc approximatifs et ne peuvent donner que des ordres de grandeur.

6) NUCLEATION - THEORIE DE THOMSON VOLMER

Cette théorie macrosocpique, élaborée par J. J. Thomson [21] et Volmer [22] permet d'expliquer la croissance spontanée de gouttelettes dans un milieu gazeux contenant des particules chargées et une vapeur susceptible de se condenser sur les ions (vapeur d'eau par exemple).

Soient R_o le rayon de l'ion considéré comme une gouttelette chargée, q sa charge, ρ_L sa densité, ε la constante diélectrique du liquide, σ sa tension superficielle, M sa masse moléculaire. On note p la pression de vapeur dans le milieu et p_∞ la pression de vapeur saturante (R constante des gaz parfaits, T température).

La formation autour d'un ion d'une gouttelette de rayon R correspond à une variation d'énergie libre :

$$\Delta\Phi = -\frac{4}{3}\Pi R^3 \rho_L \frac{RT}{M} \log\frac{p}{p_\infty} + 4\Pi R^2\sigma + \frac{Q^2}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_o}\right) \qquad (26)$$

On peut représenter $\Delta\Phi$ en fonction de R, en prenant $\frac{p}{p_\infty} = S$ comme paramètre (Fig. 8).

Si S est inférieur à l'unité (on n'est pas en sursaturation), $\Delta\Phi$ passe par un minimum, il y a donc un état stable, c'est-à-dire un agglomérat de masse constante.

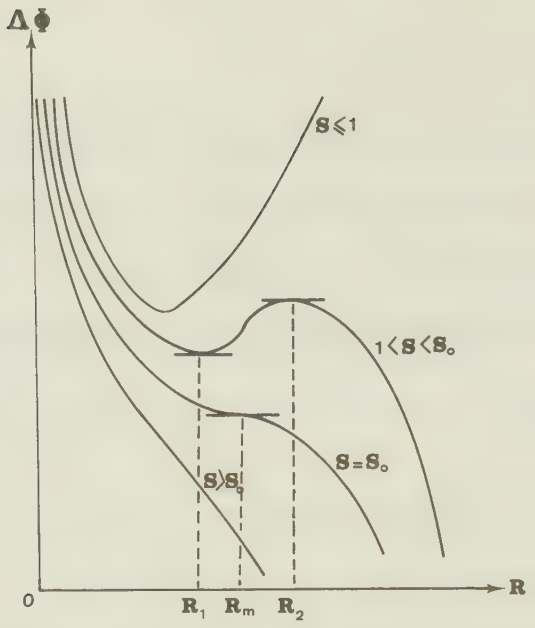


Figure 8

Variation de $\Delta\Phi$ énergie libre du système en fonction de R_m rayon de l'agglomérat pour diverses valeurs de $S = \frac{p}{p_\infty}$, d'après la théorie de la nucléation.

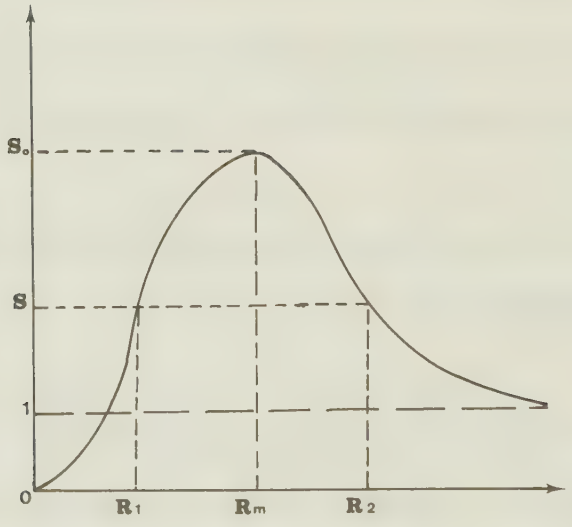


Figure 9

Variation de $S = \frac{p}{p_\infty}$ à l'équilibre en fonction du rayon de l'agglomérat d'après la théorie de la nucléation.

De (0, 0) à (S_0, R_m) équilibres stables.

De (S_0, R_m) à (1, ∞) équilibres instables.

Si S est compris entre 1 et S_o, $\Delta\Phi$ passe par un maximum et un minimum. Il y a un état stable et un état instable correspondant à des rayons R_1 et R_2 : si l'agglomérat de rayon R_2 fixe une molécule supplémentaire, il continue à se développer et son rayon augmente sans limitation ; si l'agglomérat perd une molécule, il retourne à l'état stable de rayon R_1.

Si S est égal à S_o, il y a un seul état instable $R = R_m$.

Si S est supérieur à S_o, il n'y a ni état stable ni état instable, il y a toujours développement des particules.

Sur la figure 9, on a représenté S en fonction de R lorsqu'il y a équilibre. La branche de la courbe placée à gauche de $R = R_m$ correspond à des états stables, la branche placée à droite correspond à des états instables.

Pour une valeur donnée de S, si l'on crée une particule de rayon R donné, le rayon augmentera si le point (S, R) est placé au-dessus de la courbe, diminuera s'il est placé au-dessous, tendant vers une valeur finie ou non suivant les cas.

L'expression de R_m, correspondant au maximum de la courbe $S = f(R)$, est :

$$R_m = \left[\frac{Q^2}{4 \Pi \sigma} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \right]^{1/3} \qquad (27)$$

On peut calculer la valeur numérique de R_m en écrivant que $\varepsilon \gg 1$ et en prenant $\sigma \simeq 60$ C G S, valeur moyenne correspondant à la plupart des liquides, on obtient $R_m \simeq 7$ Å.

En supposant que l'ion de rayon 7 Å a une masse grande devant celle des molécules d'air, on peut appliquer les formules de Langevin. On trouve qu'à

ce rayon correspond une mobilité $k \simeq 0,9\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, ce qui signifie que, dans l'air, en présence de vapeurs sursaturées, on ne devrait pas observer de mobilités fixes inférieures à $0,9\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, et qu'au delà les ions devraient se développer de façon continue en fonction du temps.

En réalité, on a toujours observé dans les études de formation de noyaux de condensation une différence entre la nucléation sur les ions positifs et la nucléation sur les ions négatifs. Les sursaturations nécessaires pour observer l'apparition de noyaux de condensation étant différentes suivant le signe des ions alors que la théorie de Thomson Volmer donne des courbes $S = f(R)$ indépendantes du signe. Dans le cas de la fixation de vapeur d'eau sur les ions, White [23] a introduit dans les calculs d'énergie libre le fait que, suivant le signe de la charge centrale, les molécules se trouvant à l'extérieur de l'agglomérat ont des orientations différentes (dipôles dirigés vers l'extérieur si l'ion central est positif, dipôles dirigés vers l'intérieur si l'ion central est négatif Il obtient ainsi un terme correctif qui s'ajoute à l'expression de $\Delta\Phi$ de l'équation 26, ce terme fonction du signe de la charge centrale produit un dédoublement des courbes $\Delta\Phi = f(R)$ et $S = f(R)$ à l'équilibre. On donne sur la figure 10, dans le cas de la vapeur d'eau, la variation de S à l'équilibre en fonction du nombre de molécules contenues dans l'agglomérat, d'après White. A partir du nombre de molécules contenues dans l'agglomérat, on a calculé son rayon en supposant qu'à l'état liquide une molécule d'eau occupe un volume :

$$v = \frac{M_{H_2O}}{N} = \frac{18}{6.10^{23}} = 30\ \mathring{A}^3$$

Le rayon R_m à partir duquel on n'observe plus d'état stable est de l'ordre de 5,3 Å quelque soit le signe de l'ion, il correspond à une mobilité $k \simeq 1{,}2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, peu différente de $k \simeq 0{,}9$ obtenue par la théorie classique.

Pour des sursaturations S = 5,7 ; S = 5 et S = 4, on a calculé R_2, rayon de l'état instable, et k, mobilité correspondante à ce rayon dans l'hypothèse où la masse de l'ion est grande devant la masse des molécules d'air. On obtient :

S = 5,7	$R_2^- = 5{,}5$ Å	$k^- \simeq 1{,}2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{k^-}{k^+} \simeq 1{,}5$
	$R_2^+ = 7{,}2$ Å	$k^+ \simeq 0{,}8\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	
S = 5	$R_2^- = 6{,}8$ Å	$k^- \simeq 0{,}83\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{k^-}{k^+} \simeq 1{,}25$
	$R_2^+ = 8$ Å	$k^+ \simeq 0{,}65\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	
S = 4	$R_2^- = 8{,}4$ Å	$k^- \simeq 0{,}6\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{k^-}{k^+} \simeq 1{,}2$
	$R_2^+ = 9{,}5$ Å	$k^+ \simeq 0{,}5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	

On peut donc penser que, pour des ions de mobilités inférieures à $1{,}2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, le rapport $\frac{k^-}{k^+}$ doit, dans le modèle de White, être compris entre 1 et 2.

A propos de tout ce qui précède, on doit malgré tout insister sur le fait que, les dimensions des particules étant de l'ordre de quelques Angströms, les notions de tension superficielle et de constante diélectrique de gouttelettes liquides sont assez mal définies. Toutefois, on verra expérimentalement que les ordres de grandeur des rayons et mobilités sont assez bien respectés.

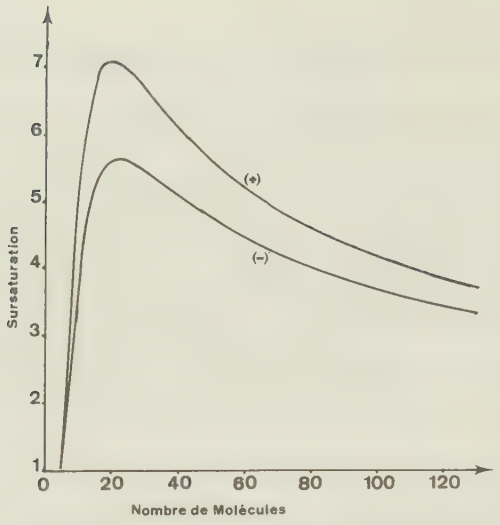


Figure 10

Variation de la sursaturation S à l'équilibre en fonction du nombre de molécules contenues dans l'agglomérat et de sa charge (d'après White [23]).

Chapitre II

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

1) PRINCIPE DE LA MESURE

La méthode utilisée dérive de celles employées par Tyndall [24], Chanin et Biondi [25], Pack et Phelps [26], etc. Il s'agit de mesurer le temps de dérive ("temps de vol") des ions dans un espace bien délimité où existe un champ électrique E connu. La vitesse étant constante, le temps de dérive Δt est relié à la distance parcourue l, au champ E et à la mobilité k par $\frac{l}{\Delta t} = kE$:

$$\Delta t = \frac{l}{k\,E}$$

Dans la mesure où dans nos expériences la mobilité peut varier assez rapidement au cours du temps, nous avons mis au point une méthode permettant d'observer de façon instantanée le spectre de mobilité des ions présents dans le gaz.

a) Dispositif expérimental :

Le dispositif de mesure de la mobilité est constitué par une grille G et une plaque collectrice P situées dans des plans parallèles, distants de l (Figure 11).

La grille G est formée de deux systèmes indépendants de fils parallèles coplanaires et alternés, de diamètre e, distants de a. Les deux systèmes sont portés à un potentiel continu V_G par rapport à la plaque collectrice de sorte que

le champ dans l'espace de mesure soit $E_m = \frac{V_G}{l}$. Avant la grille G se trouvent d'autres grilles produisant un champ E dans lequel dérivent les ions avant de parvenir dans l'espace délimité par G et P.

Si entre les fils de la grille G on applique une différence de potentiel rectangulaire V_c, de durée θ, il apparaît un champ $\vec{E}_c$ dû à V_c. Dans ce qui suit, pour simplifier les calculs, nous admettrons que E_c existe seulement dans le plan de la grille. Il y a donc superposition, dans le plan de la grille, d'un champ transversal $E_c = \frac{V_c}{a}$ et d'un champ longitudinal intermédiaire entre E et E_m. Soit E_r la résultante de ces champs (Figure 12).

Pour qu'un ion traversant la grille pendant l'application du signal vienne se neutraliser sur celle-ci, il faut que le temps mis par l'ion pour atteindre un fil sous l'action de $\vec{E}_r$ soit petit devant θ, durée du signal. Le diamètre des fils étant faible devant la distance qui les sépare, on doit avoir $E_c >> E$ et $E_c >> E_m$, de sorte que $\vec{E}_r$ soit pratiquement dans le plan de la grille, c'est-à-dire, si E_m est supérieur à E, $E_c >> E_m$:

$$\frac{V_c}{a} >> E_m$$

$$V_c >> \frac{a}{l} V_G \qquad (28)$$

De plus, si $\Delta\theta$ est le temps mis par l'ion pour atteindre le fil, on doit avoir :

$$\Delta\theta << \theta$$

la valeur maximale de $\Delta\theta$ est $\Delta\theta = \frac{a}{k E_c} = \frac{a^2}{k V_c}$, donc $\frac{a^2}{k V_c} << \theta$.

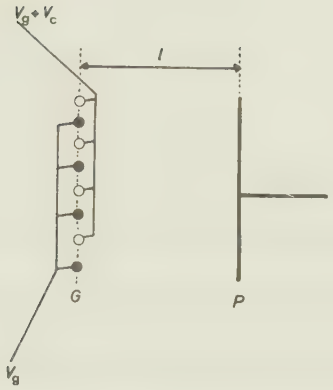


Figure 11 : Schéma de l'alimentation électrique des deux systèmes de fils de la grille G. Espace G-P de mesure du temps de dérive.

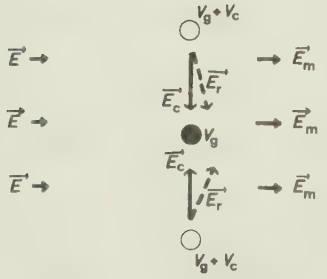


Figure 12 : Champ E_r au niveau de la grille G résultant de la composition de E_c dû au signal rectangulaire et du champ de dérive des ions.

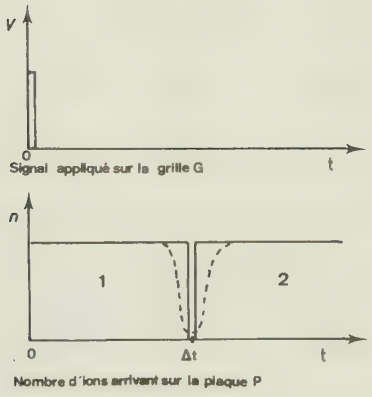


Figure 13

Comparaison du signal rectangulaire appliqué sur G et de la variation du nombre n d'ions recueillis sur P. Δt est le temps de dérive entre G et P.

$$V_c \gg \frac{a^2}{k\,\theta} \qquad (29)$$

Supposons les conditions (28) et (29) réalisées, on peut alors admettre que, lors de l'application du signal, tous les ions passant à travers la grille sont captés. Les ions traversant G avant et après l'application du signal ne sont pas affectés et se déplacent dans l'espace délimité par G et P sous l'action de $\vec{E}_m$. Ils arrivent sur P après un temps de dérive $\Delta t = \frac{k\,E_m}{l}$, en encadrant une zone où la densité ionique est nulle et qui met donc également un temps $\Delta t = \frac{k\,E_m}{l}$ pour se propager dans l'espace de mesure. La variation du nombre d'ions recueillis sur P en fonction du temps a l'allure indiquée sur la figure 13. Si plusieurs espèces ioniques de mobilités k_i différentes sont présentes, on aura plusieurs minimums arrivant à des intervalles de temps $\Delta t_i = \frac{k_i E_m}{l}$.

En pratique, on n'observe jamais sur la plaque collectrice un signal rigoureusement rectangulaire. Cet élargissement peut être dû aux faits suivants :

- Les ions qui ne sont pas dans le plan de la grille subissent également l'influence de $\vec{E}_c$ et peuvent être captés.

- Le signal V_c peut ne pas être parfaitement rectangulaire.

- Il peut se produire une modification de nature des ions pendant leur dérive sur la distance l.

On doit également réaliser une autre condition sur V_c et V_G ; en effet, la variation du potentiel de la grille pendant l'application du signal doit peu perturber le champ dans l'espace de mesure et être de durée faible devant le temps de dérive des ions, soit :

$$\frac{V_c}{l} \ll \frac{V_G}{l}$$

$$V_c \ll V_G \qquad (30)$$

et $\theta \ll \Delta t$

c'est-à-dire :

$$\theta \ll \frac{l^2}{k\, V_G}$$

$$k\theta \ll \frac{l^2}{V_G} \qquad (31)$$

Dans nos expériences, les valeurs suivantes ont été utilisées :

$e = 30.10^{-6}$ m

$d = 4.10^{-4}$ m

$l = 10^{-2}$ m

$V_G = 800$ V

$V_c = 200$ V

$\theta = 50\ \mu$ s pour $k = 2$ cm^2 V^{-1} s^{-1} $= 2.10^{-4}$ m^2 V^{-1} s^{-1}

$\theta = 500\ \mu$s pour $k = 0{,}2$ cm^2 V^{-1} s^{-1} $= 0{,}2.10^{-4}$ m^2 V^{-1} s^{-1}

(28) devient :

$$200 \gg \frac{4.10^{-4}}{10^{-2}} \cdot 800 \qquad \text{soit} \qquad 200 \gg 32$$

(29) devient :

$$200 \gg \frac{16.10^{-8}}{10^{-8}} \qquad \text{soit} \qquad 200 \gg 16$$

(30) devient :

$200 \ll 800$

(31) devient :

$10^{-8} \ll \frac{10^{-4}}{800}$ soit $0,1 \ll 1,25$

La condition la moins bien satisfaite est (30) ; pour éviter les perturbations dues au signal, on a placé devant G une grille supplémentaire G', portée au potentiel V'_G, égal au potentiel local dû à E_m en l'absence de signal. Cette grille à le rôle d'écran électrostatique et permet de plus d'éviter sur P les parasites dûs à la transmission par effet capacitif du signal appliqué sur G.

b) Amplification des signaux :

La plaque collectrice P est reliée à un amplificateur opérationnel fonctionnant en convertisseur courant tension. L'amplificateur a un gain en continu en boucle ouverte A assez élevé (de l'ordre de 10^5) et une bande passante large (3 M Hz) (Fig. 14). La résistance de contre réaction est $R_f = 5.10^7 \Omega$. Donc à un courant d'entrée $i_e = 10^{-10}$ A correspond une tension de sortie $v_s = - 5.10^7 . 10^{-10} = - 5$ m V, visible sur l'écran d'un oscilloscope connecté aux bornes de sortie de l'amplificateur.

L'impédance d'entrée de l'amplificateur est donnée par :

$$R_e \simeq \frac{R_f}{A} \simeq 500 \ \Omega$$

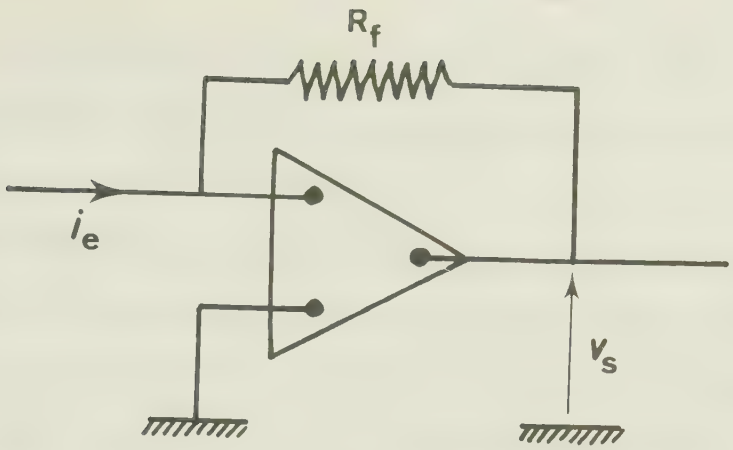


Figure 14 : Convertisseur courant tension $v_s = - R_F\, i_e$

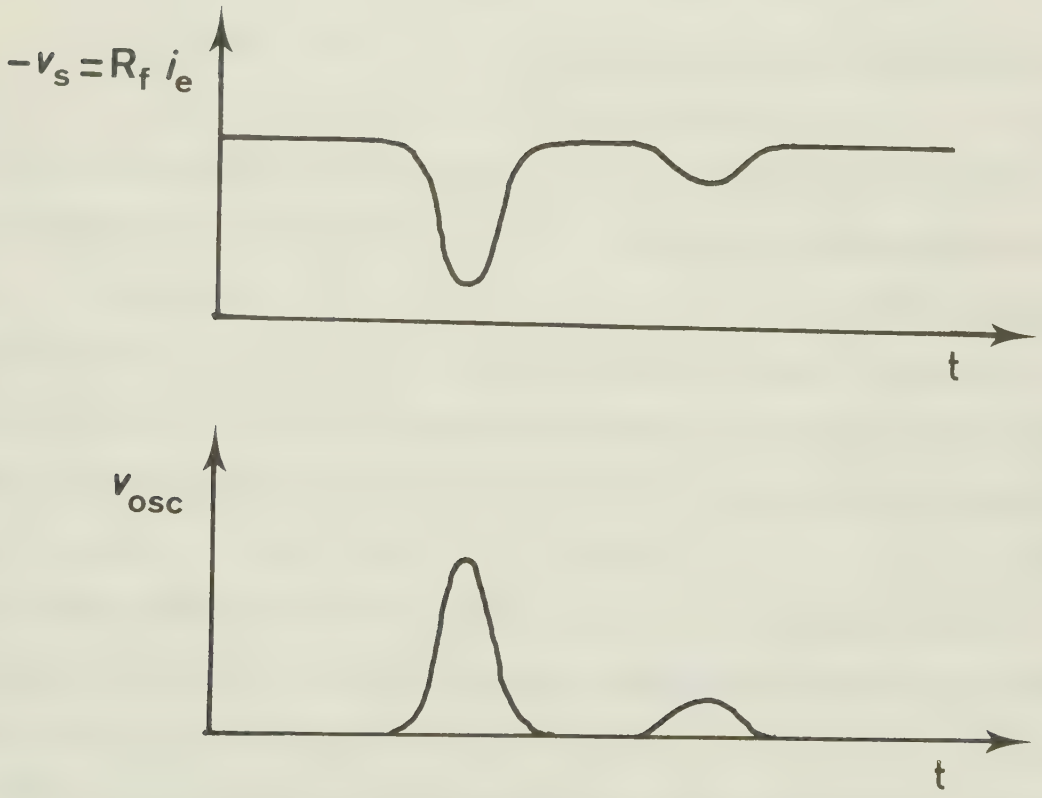


Figure 15 : a) Tension $- v_s$ à la sortie du convertisseur.

b) Tension v_{osc} sur l'écran de l'oscilloscope.

elle est donc suffisamment faible pour que l'on puisse admettre que la plaque est au potentiel de la masse et que les signaux ne sont pas déformés par l'amplificateur.

La composante continue du courant est directement supprimée par l'oscilloscope et on observe des maximums de tension positifs correspondant aux minimums de courant (Figure 15). La lecture du temps de dérive Δt se fait directement : pour les mobilités observées ($7 < k < 0,1$), les temps Δt sont compris dans nos conditions expérimentales entre 0,15 et 12 ms.

2) SOURCE D'IONS

a) Rappels sur l'ionisation α :

Pour produire des ions dans le gaz vecteur, nous avons utilisé une source de rayonnement α, permettant d'avoir un espace de production des ions relativement réduit.

Soit E l'énergie des particules α (noyaux d'Helium). On sait empiriquement que le parcours en centimètre des α est $P = 0,32\ E^{3/2}$ (E en MeV) et qu'un α perd en moyenne dans l'air 36 eV par paire d'ions, positif et négatif, formée.

Nous avons utilisé une source de polonium 210, placée dans un boîtier en acier, scellée sous argon, les α ayant à traverser une fenêtre d'épaisseur environ 5 μ . L'énergie des α ayant traversé cette fenêtre est comprise entre 2,4 et 3 MeV (énergie mesurée par le fournisseur) d'où un parcours compris entre 1,2 et 1,7 cm. Le nombre de paires d'ions créés par un α d'énergie 2,7 MeV est environ égal à :

$$n \simeq \frac{2,7.10^6}{36} = 7,5.10^4 \text{ paires d'ions par } \alpha$$

Le polonium 210 a l'avantage d'être un émetteur α pur (pas d'émission γ), mais sa période est relativement courte (140 jours). L'activité des sources à la réception était de 20 m Ci, nous prendrons une activité moyenne 10 m Ci, ce qui donne environ :

$$10.10^{-3}.3,7.10^{10} \cdot 7,5.10^{4} \simeq 3.10^{13} \text{ paires d'ions par seconde}$$

b) Production d'un courant ionique :

La source de Po^{210} est placée à l'intérieur d'un cylindre de rayon R = 5,5 cm et contre la paroi ; elle peut être isolée électriquement.

L'une des extrémités du cylindre est fermée par une plaque métallique électriquement isolée, l'autre porte une grille métallique également isolée.

Si l'on porte la grille métallique à un potentiel V_{G_1} et le fond et la paroi du cylindre à un potentiel $V_S > V_{G_1} > 0$, les équipotentielles et lignes de champ ont l'allure indiquée sur la figure 16. Dans ce cas, les ions négatifs créés dans le gaz vont remonter les lignes de champ et aller se neutraliser sur le fond et la paroi du cylindre, les ions positifs vont se diriger vers la grille G_1 et, si le montage se trouve face à une plaque collectrice P portée à un potentiel voisin de zéro, on aura création d'un courant ionique positif assuré par le passage des ions dans l'espace GP (Figure 17). Avec des tensions négatives, on produit des ions négatifs, d'où un courant négatif dans l'espace GP.

c) Courant ionique, densité ionique :

Soit Q le nombre de paires d'ions créés par les α par unité de temps

dans le volume V d'ionisation. Soient n^+ et n^- les nombres d'ions positifs et négatifs par unité de volume, $n^+ = n^-$.

Il disparaît par recombinaison $\alpha\ n^+ n^- V = \alpha\ n^2 V$, d'autre part, le champ électrique $\vec{E}$ appliqué fait sortir du volume un nombre de paires d'ions égal à $S\ n\ v$ où v est donné par $v = k\ E$.

On a donc, par unité de volume :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{Q}{V} - \alpha\ n^2 - \frac{S}{V}\ n\ k\ E$$

En régime établi, n atteint une valeur limite constante telle que $\frac{dn}{dt} = 0$, soit $\frac{Q}{V} - \alpha\ n^2 - \frac{S}{V}\ n\ k\ E = 0$, d'où :

$$n = \frac{- SkE + \sqrt{S^2 k^2 E^2 - 4\ Q\ \alpha\ V}}{2\ \alpha\ V} \qquad (32)$$

Prenons $\alpha = 2{,}2.10^{-6}\ cm^3\ s^{-1}$ [2] [3] à la pression atmosphérique, admettons de plus que les α sont créés dans une demi sphère de rayon P = 1,5 cm ; pour $E \simeq 500\ V.cm^{-1}$ et $k \simeq 2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, le produit $S^2\ k^2\ E^2$ est petit devant $Q\ \alpha\ V$ et (32) se réduit à :

$$n \simeq \left[\frac{Q}{\alpha\ V}\right]^{1/2} \qquad (33)$$

soit numériquement : $n \simeq 15.10^8$ ions cm^{-3} dans le volume d'ionisation.

Si l'on applique un champ de l'ordre de $500\ V.cm^{-1}$ entre G_1 et P, le courant recueilli sur P est donné par :

$$i = n\ e\ S\ k\ E$$

soit

$$i \simeq 800\ n\ A$$

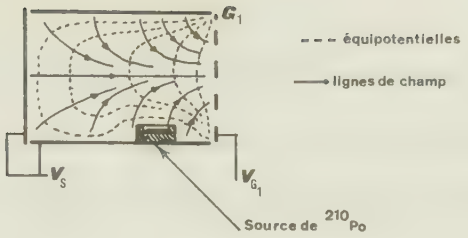


Figure 16

Source d'ions

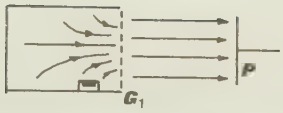



Figure 17

Production d'un courant ionique entre la source d'ions et la plaque P.

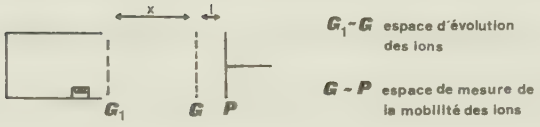


Figure 18

Espace d'évolution G_1G destiné à laisser des ions en contact avec le gaz avant qu'ait lieu la mesure de la mobilité entre G et P.

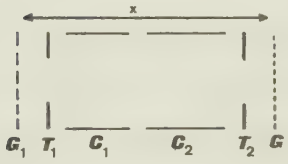


Figure 19

Espace d'évolution des ions.

On observe en réalité des valeurs du courant de 5 à 10 fois plus faibles, cette diminution du courant peut être due d'une part, à la captation des ions par la grille, d'autre part au fait que le nombre d'ions créés par unité de volume n'est pas constant sur la trajectoire d'un α, l'augmentation de ce nombre augmentant les pertes par recombinaison.

On peut donc admettre que la densité ionique est de l'ordre de 2.10^8 ions cm^{-3}.

Nous avons précédemment [27] calculé en fonction de n quelles pouvaient être les perturbations apportées aux mesures de mobilité par les effets de charge d'espace, d'interactions coulombiennes, de distorsion de champ dues aux grilles. On a trouvé pour $n = 4.10^8$ ions cm^{-3} une erreur maximale sur k de l'ordre de 10 % due surtout à la charge d'espace, toutefois, en raison de la présence d'autres grilles sur le trajet des ions dans le cas de mesures de la mobilité, la valeur de n est encore diminuée et on peut penser que l'erreur sur k est de l'ordre de 5 %.

3) ESPACE D'EVOLUTION DES IONS

a) Temps d'évolution :

Il s'agit de laisser séjourner les ions dans le gaz pendant des intervalles de temps compris entre 10^{-3} et 10^{-1} s, de façon à étudier leur mobilité en fonction du temps de contact.

Pour ceci, la grille d'extraction G_1 et la grille de mesure G sont séparées par un intervalle x (Figure 18) ; si la différence de potentiel entre G_1 et G est :

$$\Delta V = V_{G_1} - V_G \qquad (\Delta V > 0 \text{ pour des ions positifs})$$

le champ est $E = \frac{\Delta V}{x}$, un ion de mobilité k mettant alors un temps :

$$\tau = \frac{x}{k\,E} = \frac{x^2}{k\,\Delta V} \qquad (34)$$

pour passer de G_1 à G.

Le temps d'évolution τ des ions dans le gaz ("temps de vieillissement") est donc fonction de leur mobilité, des espèces ioniques différentes ont des temps d'évolution différents sous l'action d'un même champ.

Pour que le vieillissement des ions ait un sens, il faut que τ soit grand devant le temps de mesure Δt et au temps τ_1 mis pour sortir du porte source, nous avons toujours respecté ces conditions dans les expériences.

Le potentiel de la grille de mesure G étant maintenu fixe, on peut faire varier τ en agissant soit sur V_{G_1}, soit sur x ; nous noterons :

$$\zeta = \frac{x^2}{V_{G_1} - V_G} = \frac{x}{E} \qquad (35)$$

le facteur liant τ et k et l'appellerons paramètre de vieillissement. x peut varier entre 2 et 7 cm, $E = \frac{V_{G_1} - V_G}{x}$ entre 20 et 250 V cm^{-1}, les valeurs de ζ utilisées sont comprises entre 8.10^{-3} et 250.10^{-3} $cm^2\ V^{-1}$.

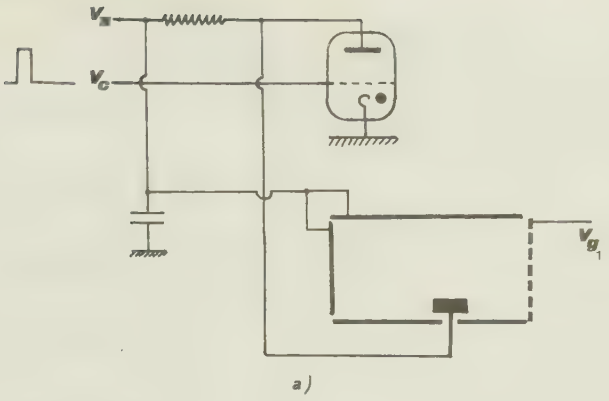
Entre G_1 et G, on a placé deux anneaux T_1 et T_2 destinés à uniformiser le champ dans l'espace d'évolution ; de plus, de façon à éviter l'influence électrique d'autres parties du montage, l'espace d'évolution est entouré par un ou plusieurs cylindres portés à des potentiels intermédiaires entre V_{T_1} et V_{T_2} (Figure 19). (On a vérifié que, si l'on fait varier le potentiel d'un cylindre, il n'y a pas de modification de la mobilité des ions).

b) Mesure du temps d'évolution :

Connaissant $\zeta = \frac{x}{E}$ et k, on peut calculer la valeur de $\tau = \frac{\zeta}{k}$. De façon à vérifier les valeurs obtenues, nous avons réalisé un autre dispositif de mesure de la mobilité, reposant toujours sur la mesure du temps de dérive des ions. La source d'ions est reliée à l'anode d'un thyratron, le signal rectangulaire étant alors appliqué sur la grille (Figure 20 a). On sait que si une tension suffisante est appliquée sur la grille, le thyratron peut se mettre à conduire, la conduction étant ensuite indépendante de la tension appliquée à la grille. Toutefois, dans le cas de courants très faibles, la grille peut servir d'organe de commande et le thyratron se comporte comme une triode amplificatrice. Si aucune tension n'est appliquée sur la grille du thyratron, la tension V_S du porte source n'est pas modifiée, les ions sont produits à travers G_1 dans l'espace d'évolution (Fig. 20 b) et, si aucun signal n'est appliqué sur la grille G, les ions arrivent sur la plaque collectrice. Si, au contraire, le signal V_c qui, précédemment, était appliqué à G est appliqué sur la grille du thyratron, celui-ci conduit pendant le temps θ, durée du signal, le porte source est au potentiel de la masse, les ions positifs sont repoussés par G_1 et la paroi du cylindre et captés par le porte source, les ions négatifs ne peuvent franchir la grille G_1 (Fig. 20 c). On a donc produit une source pulsée d'ions positifs.

On peut mesurer l'intervalle de temps séparant l'application du signal sur la grille du thyratron de l'arrivée des ions sur la plaque collectrice, il est égal au temps total de contact des ions avec le gaz, soit :

$$\Delta t' = \tau_1 + \Delta t + \tau$$



a)

Source à la tension V_s

b)

Source à la masse

c)

Figure 20

a) Principe de modulation de la source d'ions à l'aide d'un thyratron.

b) Aucun signal n'est appliqué sur la grille du thyratron.

c) Le signal d'amplitude V_c est appliqué sur la grille du thyratron.

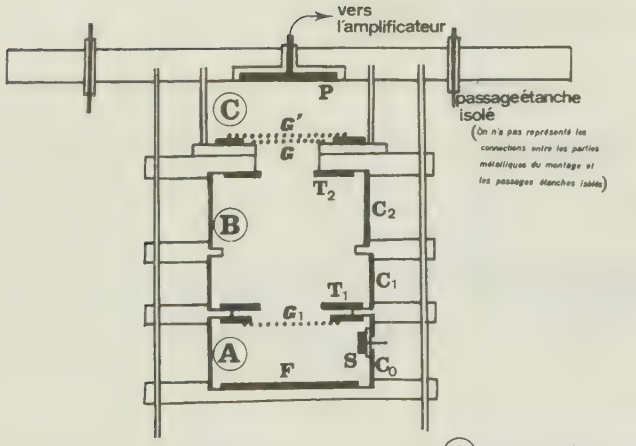


Figure 21

Vue en coupe du montage de mesure de la mobilité

Comme on l'a dit précédemment, τ_1 (temps de sortie du porte source) et Δt sont petits devant τ et on peut écrire :

$$\Delta t' \simeq \tau$$

4) ENSEMBLE DE MESURE DE LA MOBILITE

a) Montage mécanique :

On a représenté sur la figure 21 une vue en coupe du montage. Les différentes grilles, anneaux, etc. sont reliés entre eux par des bagues isolantes, fixées à une bride en acier inoxydable. De façon à éviter les déformations des signaux, le convertisseur courant-tension est placé directement derrière la plaque collectrice. L'alimentation électrique du montage se fait par des passages isolés étanches.

La bride en acier figurant sur la figure 21 et portant l'ensemble de mesure peut être placée au sommet d'une colonne de verre, de façon à ce que l'on puisse travailler dans une enceinte fermée. Cette enceinte étant reliée à un ensemble de pompage (pompe à palettes, pompe à diffusion) et à un système d'introduction de gaz qui seront décrits plus loin.

b) Alimentation électrique :

Les différentes tensions continues appliquées au montage sont obtenues à partir de deux alimentations stabilisées débitant dans des potentiomètres (Fig. 22). On admet que le courant débité dans le montage est négligeable devant le courant dans les potentiomètres.

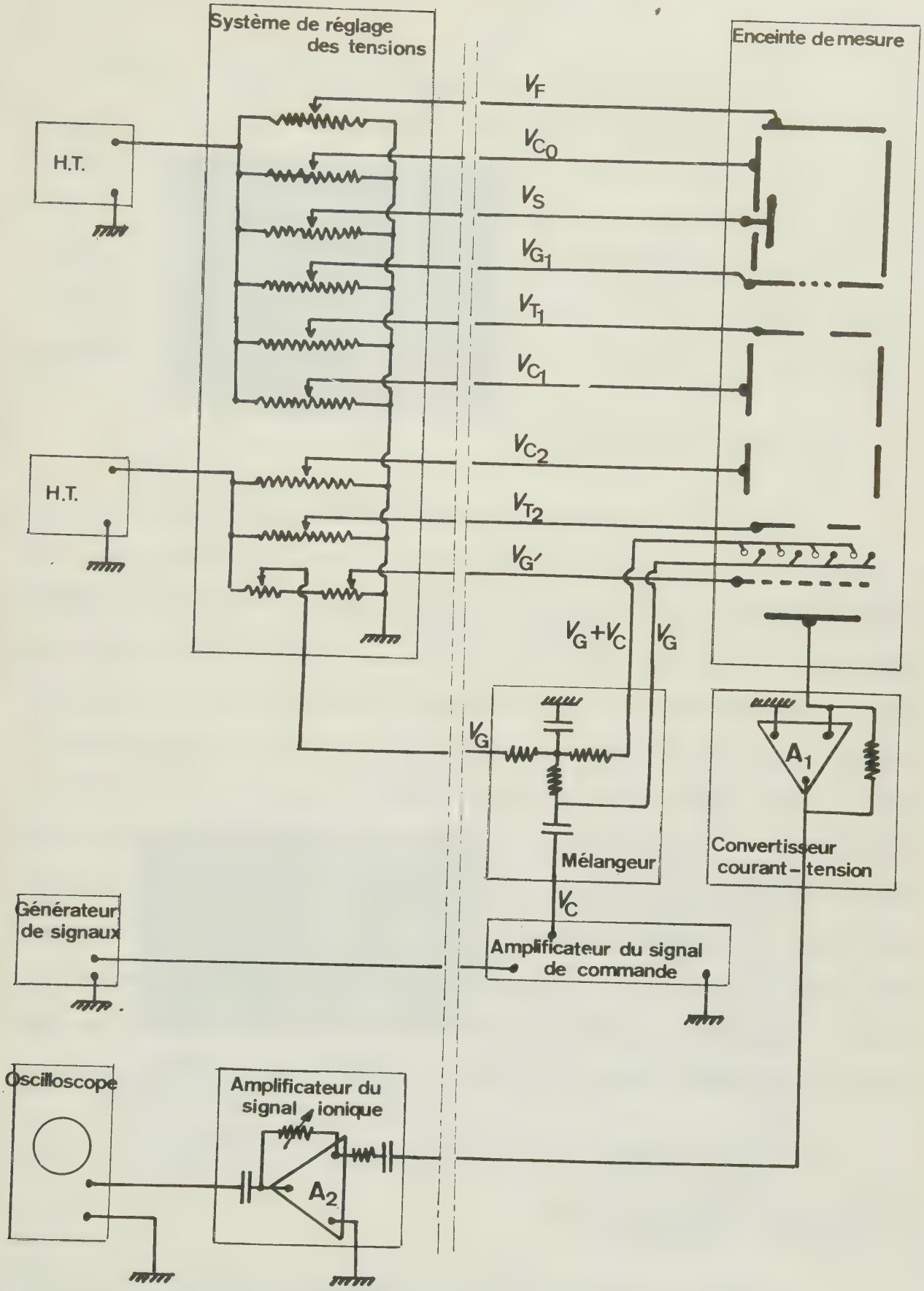


Figure 22 : Schéma de l'alimentation électrique du montage.

La différence de potentiel rectangulaire appliquée sur la grille G est obtenue par amplification d'un signal rectangulaire de largeur et fréquence variables produit par un générateur Ferisol. Nous avons utilisé des largeurs θ comprises entre 20 et 800 μs et des fréquences comprises entre 10 et 150 Hz.

L'amplificateur étant placé près de l'enceinte de mesure de façon à éviter les distorsions par les câbles du signal amplifié, on superpose tension continue et tension rectangulaire par un circuit résistance capacité ("mélangeur").

c) Mesure de la mobilité :

La différence de potentiel obtenue à la sortie du convertisseur courant tension A_1 est appliquée à un amplificateur A_2 de gain variable entre 1 et 100, relié à l'oscilloscope. Entre les amplificateurs, on a placé des capacités permettant d'éliminer les composantes continues de la tension (Figure 22). L'oscilloscope est synchronisé avec le générateur de signaux, on voit donc directement sur l'écran les minima de courant ionique en fonction du temps de dérive (Fig. 23). Dans certains cas, les signaux étant très faibles, on a utilisé un échantillonneur 32 canaux conçu par J. Auvray (Laboratoire d'Electronique) (28)), permettant d'extraire les signaux du bruit de fond des amplificateurs (Fig. 24). Nous n'avons jamais essayé de mesurer avec précision l'amplitude des signaux obtenus. En effet, comme on l'a vu précédemment (27), différentes causes pouvant modifier l'allure de ces signaux, on ne peut faire que des estimations qualitatives sur l'amplitude, donc sur le nombre d'ions de mobilité donnée.

5) SYSTEME D'INTRODUCTION DE GAZ

Nous nous sommes aperçus qu'il était difficile de travailler dans une

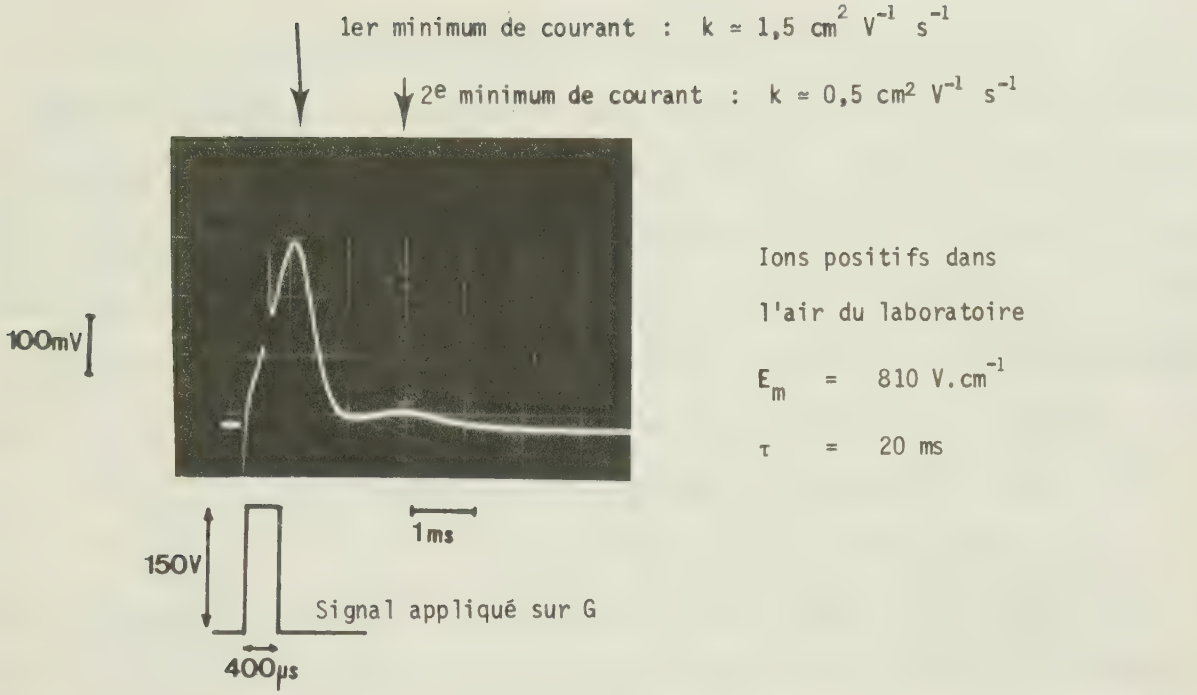


Figure 23 : Visualisation à l'oscilloscope des minimums de courant ionique, transformés par les amplificateurs en maximums de tension.

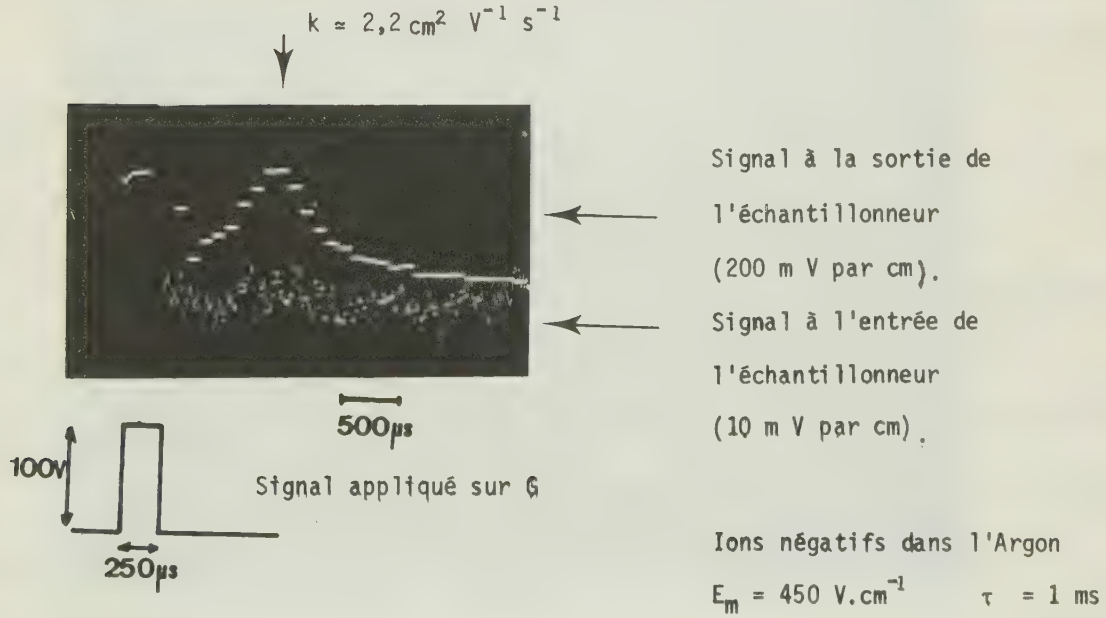


Figure 24 : Utilisation de l'échantillonneur 32 canaux dans le cas de signaux d'amplitude proche de celle du bruit de fond.

enceinte fermée en raison du dégazage du système de mesure et de l'enceinte et aussi en raison de la modification du gaz vecteur due à la création éventuelle d'espèces chimiques neutres sous l'effet de l'ionisation. Il a donc été nécessaire de relier l'enceinte à un système d'introduction de gaz en continu, l'ensemble de pompage ayant pour utilité de faire le vide dans le montage avant toute manipulation de façon à éliminer les impuretés, permettant alors la circulation dans le montage d'un gaz vecteur de composition donnée, après que l'on ait ramené la pression dans l'enceinte à la pression atmosphérique.

Nous avons utilisé les gaz suivants :

Air reconstitué, Azote, Argon, Néon, fournis par l'Air Liquide, contenant moins de 5 parties par million (p.p.m.) de vapeur d'eau ; NO (99,5 %) fourni par l'Air Liquide ; SO_2 (99,98 %) et NO_2 (98 %) fournis par Matheson.

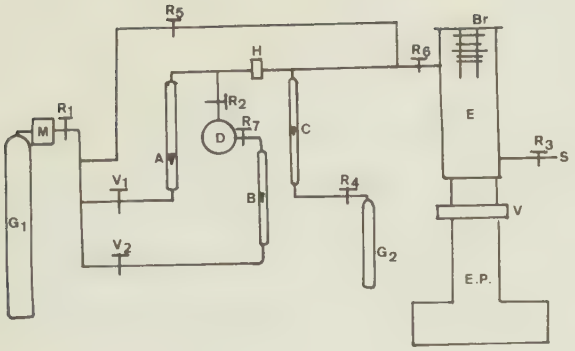
L'air reconstitué, l'Azote, l'Argon ou le Néon, constituant le composant principal du mélange, après détente par un manomètre détendeur permettant de régler le débit, pénètrent dans l'ensemble de mélange (verre et acier inoxydable) représenté sur la figure 25.

NO_2, SO_2 ou NO sont introduits dans le flux principal de gaz à une certaine distance.

Les débits de gaz sont mesurés à l'aide des gyromètres A et C, donc la composition du mélange binaire peut être connue.

De façon à faire varier la teneur en vapeur d'eau du gaz, une partie du flux de gaz peut être envoyée dans l'ampoule D où elle se charge en vapeur d'eau en passant sur de l'eau bidistillée (Figure 26).

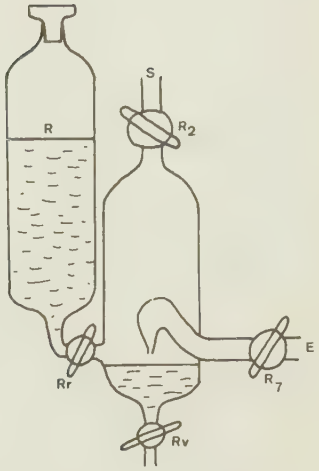
En H est placée une sonde d'hygromètre permettant de mesurer la teneur en vapeur d'eau du mélange.



Br : Bride portant le montage de mesure de k
E : Enceinte en verre
V : Vanne à passage direct
E.P. : Ensemble de pompage
G_1 : Bouteille de gaz comprimé Ar, Ne, N2, Air
M : Manomètre détendeur
G_2 : Bouteille de gaz comprimé SO_2, NO, NO_2
A,B,C : Gyromètres
S : Sortie du gaz
D : Ampoule contenant de l'eau bidistillée
H : Sonde de l'hygromètre
$R_1,...,R_7$: Robinets
V_1,V_2 : Vannes pointeaux

Figure 25

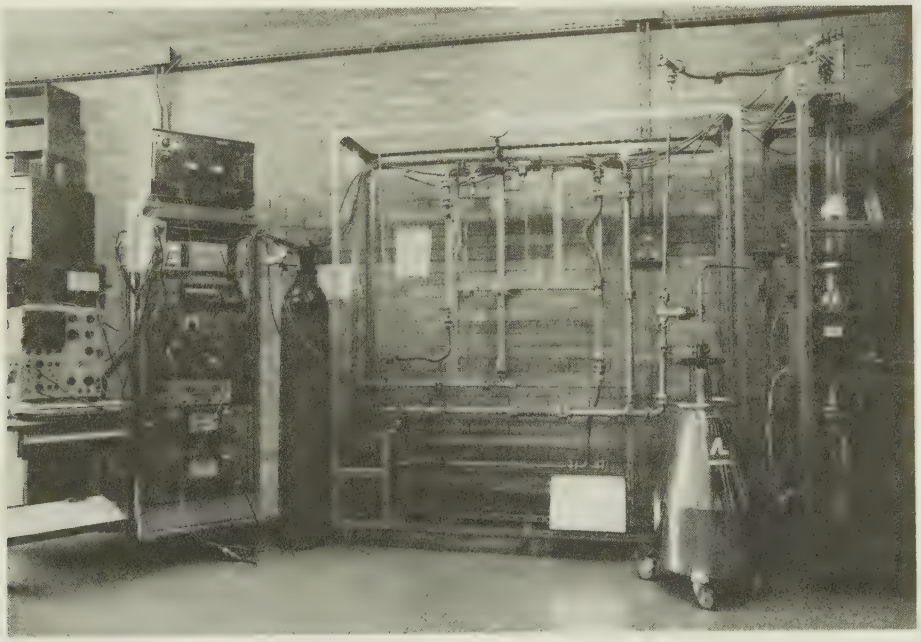
Système de mélange de gaz



E : Entrée du gaz sec
S : Sortie du gaz chargé en vapeur d'eau
R_2,R_7 : Robinets d'isolement
R_v : Robinet de vidange
R_r : Robinet permettant le remplissage
R : Réserve d'eau bidistillée

Figure 26

Dispositif permettant l'humidification des gaz purs.



VUE GENERALE DU MONTAGE

On a fait varier le débit de gaz sec entre 30 et 500 litres par heure, l'hygrométrie p du gaz pouvant varier entre $p = 1 \begin{smallmatrix} + 2 \\ - 1 \end{smallmatrix}$ ppm et p = 16 000 ± 1 500 ppm. On a vérifié qu'une modification du débit, donc une modification de la vitesse du gaz ne faisait pas varier de façon visible la mobilité mesurée.

Chapitre - III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) ETUDE DE LA MOBILITE DES IONS DANS L'AIR DU LABORATOIRE EN FONCTION DU TEMPS D'EVOLUTION

De façon générale, on a mis en évidence deux catégories différentes d'ions. La première correspond à une série de mobilités discrètes qui restent constantes quand on agit sur le paramètre de vieillissement $\zeta = \frac{x}{E}$, les différentes concentrations diminuant progressivement en fonction de ζ. Nous l'appellerons "spectre discret", les mobilités correspondantes sont toujours supérieures à 1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ dans les gaz étudiés ici. La seconde catégorie correspond à une bande de mobilités centrée sur une valeur moyenne inférieure aux précédentes et qui se déplace vers les faibles valeurs de k quand ζ augmente et que nous appellerons "spectre continu".

Dans le cas des ions appartenant au spectre discret, l'âge moyen $\bar{\tau}$ des ions est défini en fonction du paramètre de vieillissement ζ par :

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{k}} \frac{x}{E} = \frac{\zeta}{\bar{k}} \qquad (34)$$

$\bar{k}$ étant la mobilité moyenne observée.

Dans le cas des ions de mobilité variable, en fonction de ζ (spectre continu), on remplace $\bar{\tau}$ par :

$$\tau = \int_0^{\zeta} \frac{1}{k}\, d\zeta \qquad (35)$$

le temps τ est alors obtenu par intégration graphique de la fonction expérimentale $\frac{1}{k} = f(\zeta)$.

1) Ions positifs dans l'air du laboratoire

Pour étudier la mobilité des ions positifs, on a d'abord disposé la grille G directement à la sortie du porte source en supprimant donc l'espace d'évolution G_1 G (Figure 18). La valeur du champ dans l'espace de mesure étant $E_m = 810$ V cm^{-1} d'où $\frac{E}{p} \simeq 1{,}1$ V cm^{-1} torr^{-1}, valeur théoriquement inférieure à la valeur critique.

Ceci a donné 4 maxima de tension correspondant à des mobilités :

$$k = 2{,}1 \ ; \ 1{,}9 \ ; \ 1{,}5 \ ; \ 1{,}35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

les ions de mobilité 2,1 et 1,9 cm^2 V^{-1} s^{-1} étant prépondérants ; dans ce cas, on a estimé le temps de contact à environ 1 ms. Si l'on diminue la tension V_s appliquée au porte source, le temps de contact augmente, les ions de mobilité 1,35 cm^2 V^{-1} s^{-1} disparaissent tandis qu'apparaissent des ions de mobilité voisine de 0,7 cm^2 V^{-1} s^{-1} appartenant au spectre continu, il n'est toutefois pas possible de voir s'il y a eu déplacement continu de k = 1,35 à k = 0,7. En effet, comme on l'a dit précédemment, on observe un élargissement des signaux et, le nombre d'ions correspondant à k = 1,35 cm^2 V^{-1} s^{-1} étant inférieur au nombre d'ions correspondant aux autres mobilités, il est difficile de juger de la disparition de ces ions ou de la variation de leur mobilité.

On a ensuite disposé l'espace d'évolution entre le porte source et l'espace de mesure et on a fait varier indépendamment x et E. Au fur et à mesure que $\zeta = \frac{x}{E}$ augmente, on observe une diminution d'amplitude des maxima 2,1 ; 1,9 et 1,5 accompagnée d'une disparition progressive des ions de mobilité élevée, le maximum correspondant à la mobilité k ≃ 1,5 cm^2 V^{-1} s^{-1} étant le seul à subsister pour les grandes valeurs de ζ . De plus, en ce qui concerne les ions du spectre

continu, on a observé une diminution de la mobilité à partir de la valeur $k \simeq 0,7\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, le nombre d'ions appartenant au spectre continu étant environ 10 à 20 fois plus faible que le nombre d'ions du spectre discret. On a représenté sur la figure 27, en fonction de $\zeta = \frac{x}{E}$, la variation de mobilité des ions du spectre continu. A partir des résultats expérimentaux et en utilisant les formules 34 et 35, on a pu calculer le temps de contact des ions avec l'air, on obtient les résultats du tableau V.

La figure 28 représente τ, calculé par intégration graphique, en fonction de ζ, les barres d'erreur représentant l'erreur sur la détermination des surfaces lors de l'intégration graphique.

On a également mesuré τ pour les ions du spectre discret en modulant le débit d'ions au niveau de la source à l'aide du thyratron. On a porté, sur la figure 29, τ en fonction de ζ. Pour des valeurs faibles de ζ les points s'alignent sur une droite de pente 1,9 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ (mobilité moyenne des ions pour τ faible) ; quand ζ augmente, les points s'alignent sur une droite de pente 1,4 (mobilité moyenne des ions pour τ élevé). Les mesures ont, comme précédemment, été effectuées à l'oscilloscope, avec une faible résolution ; on n'a pu voir qu'un maximum correspondant aux ions du spectre discret, le signal dû aux ions du spectre continu n'étant pas décelable.

On voit sur la figure 29 qu'il y a un décalage à l'origine dû au fait que $\zeta = 0$ signifie un temps de contact nul dans l'espace d'évolution, mais qu'il faut lui ajouter le temps mis par les ions pour sortir du porte source et ensuite pour franchir l'espace de mesure. On voit que ce temps est de l'ordre de 1,5 ms, ce qui correspond bien à l'hypothèse $\tau \simeq 1$ ms faite précédemment dans le cas où l'on supprime l'espace d'évolution.

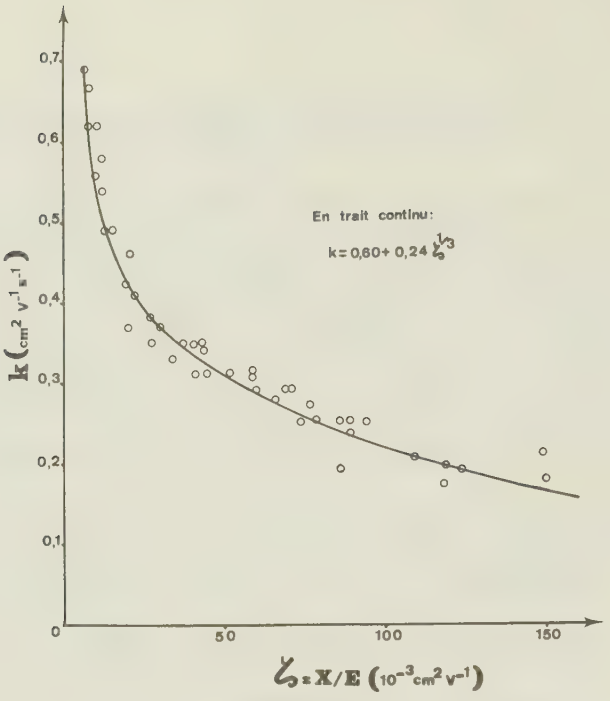


Figure 27

Mobilité k des ions positifs du spectre continu dans l'air du laboratoire en fonction du paramètre de vieillissement ζ.

TABLEAU - V -

τ (ms)	k ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)									
1	2,1	1,9	1,5	1,35						
8		1,9	1,5		0,65					
20		1,9	1,5			0,5				
40			1,5				0,4			
120			-					0,3		
500			-						0,2	

Variation de la mobilité des ions positifs dans l'air du laboratoire en fonction du temps d'évolution τ.

$E_m = 800\ V.cm^{-1}$

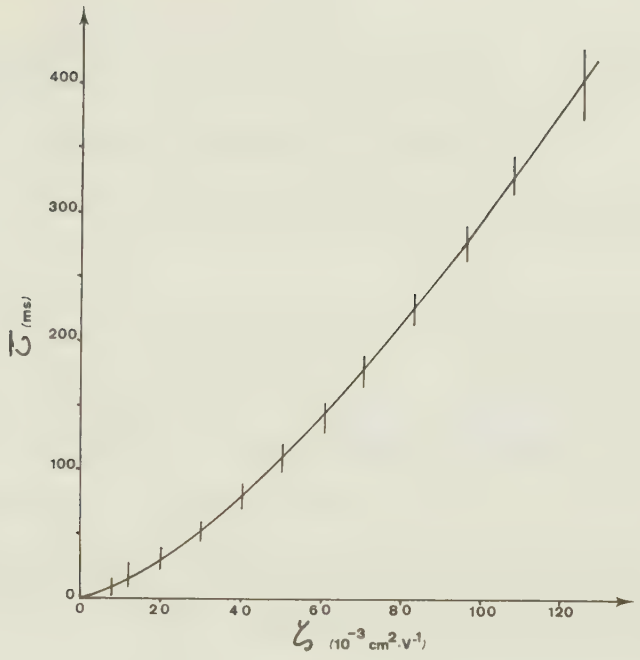


Figure 28

Temps d'évolution τ des ions du spectre continu (obtenu par intégration graphique de la courbe expérimentale $k^{-1} = f(\zeta)$) en fonction du paramètre de vieillissement ζ (donné par les conditions expérimentales.

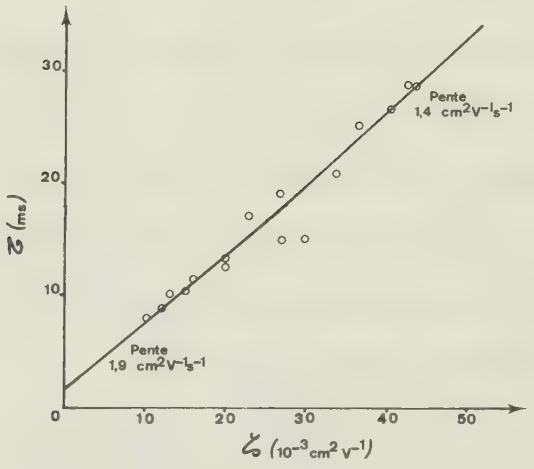


Figure 29

Temps d'évolution τ des ions du spectre discret (mesuré en modulant la source d'ions) en fonction de ζ paramètre de vieillissement (donné par les conditions expérimentales).

Sur la figure 30, on a porté en fonction de τ la variation du rayon des ions du spectre continu, calculé à l'aide des formules de Langevin en supposant la masse des ions grande devant la masse des molécules d'air.

2) Ions négatifs dans l'air du laboratoire

Nous avons procédé de la même façon que pour les ions positifs et les résultats diffèrent peu. En ce qui concerne les ions appartenant au spectre discret, les mobilités des ions négatifs sont supérieures d'un facteur voisin de 1,1 aux mobilités des ions positifs. On obtient :

$$k = 2,3 \quad 2 \quad 1,6 \quad 1,4 \quad cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$$

le maximum $k = 2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ devenant prépondérant quand le temps d'évolution augmente.

Pour ce qui est des ions appartenant au spectre continu, nous avons effectué deux séries d'expériences dans des cas où les conditions météorologiques étaient assez différentes. On a représenté sur la figure 31 la variation de k en fonction de ζ dans les deux cas. Pour une même valeur de ζ, les mobilités sont assez différentes dans ces deux cas (d'un facteur 1,2 environ) et toujours supérieures aux mobilités des ions positifs :

$$\frac{k^-}{k^+} \simeq 1,5 \qquad \text{pour la figure 31 a}$$

$$\frac{k^-}{k^+} \simeq 1,8 \qquad \text{pour la figure 31 b}$$

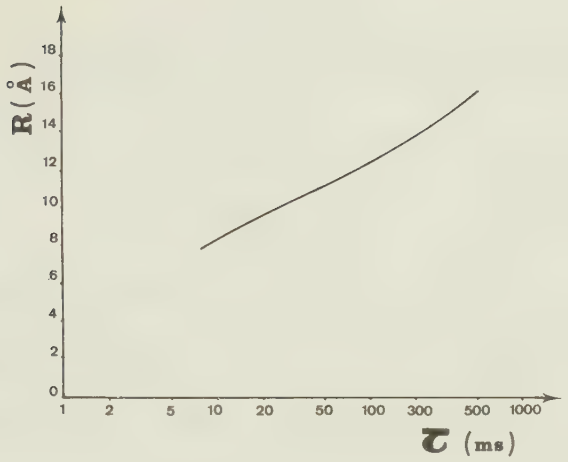


Figure 30

Variation en fonction du temps d'évolution τ, du rayon des ions du spectre continu calculé à l'aide de la théorie de Langevin [5].

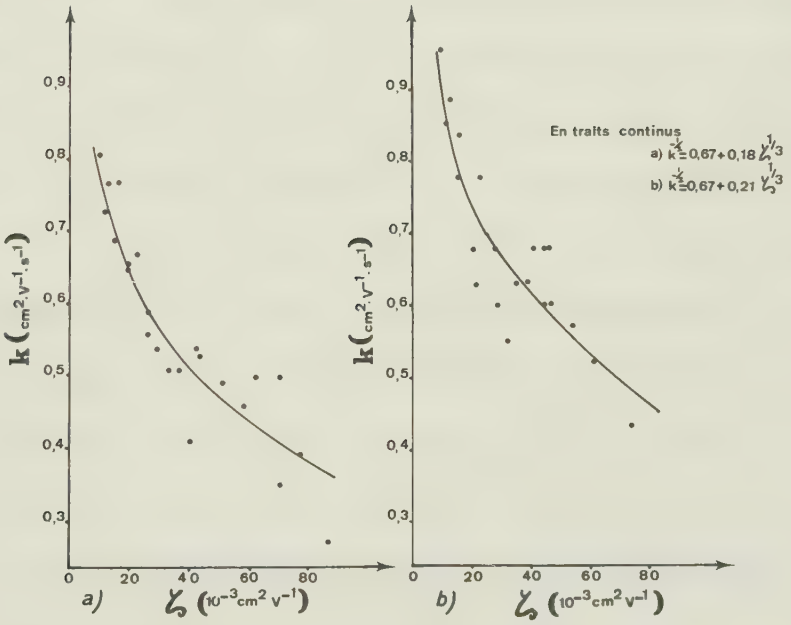


Figure 31 a) et b) : Mobilité k des ions négatifs du spectre continu dans l'air du laboratoire en fonction du paramètre de vieillissement ζ dans des conditions météorologiques différentes.

3) Discussion et interprétation des résultats

a) Spectre discret :

- En ce qui concerne les valeurs des mobilités des ions et l'évolution du spectre en fonction du temps d'évolution τ , les résultats sont pratiquement identiques à ceux que nous avons obtenus en créant les ions dans l'air par effet couronne [29] [30].

Des résultats analogues ont été retrouvés par Huertas [31] qui, mesurant la mobilité des ions positifs créés dans l'air par irradiation β, a observé un spectre discret dans l'intervalle de mobilité 2,05 - 0,9 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, de même que le phénomène de disparition des ions de mobilité élevée quand τ augmente.

- Des mesures de mobilité des ions créés dans l'air par des causes naturelles ont été effectuées par Misaki [32]. La résolution est assez faible et un seul maximum est observé. Les résultats sont donnés dans le tableau VI. Dans ce tableau, n^+ ne représente pas la concentration totale en petits ions mais la valeur du nombre d'ions de mobilité k^+ par unité de volume, les données de Mizaki ne permettant pas toujours de déterminer la concentration totale.

On voit que la mobilité moyenne semble avoir deux valeurs préférentielles $k^+ \simeq 1$ et $k^+ \simeq 1{,}5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et que l'influence de la pollution ne semble pas se manifester sur la mobilité mais uniquement sur le nombre de petits ions par unité de volume ; ce nombre diminuant au fur et à mesure que la pollution augmente, en raison de la fixation des petits ions sur les noyaux de condensation neutres. Ces résultats correspondent à des ions dont le temps de contact avec l'air est compris entre 0 et environ une minute ; pour τ élevé, nos résultats et ceux de Huertas sembleraient satisfaire à ces valeurs.

TABLEAU - VI -

	k^+ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	n^+ (ions / cm^3)
Atmosphère non polluée (île d'Hokkaido)	1 à 1,1	40 à 70
Atmosphère en voie de pollution (autoroute : Karuizawa)		
Années :		
- 1964	1,3 à 1,5	30 à 110
- 1967	1,3 à 1,6	20 à 40
- 1970	1,2 à 1,5	5 à 20
Atmosphère très polluée (milieu urbain : Tokyo)	1,5 à 1,7	10 à 40

Mobilité k^+ des ions positifs et concentration n^+ en ions de mobilité k^+ mesurée en différents sites par Mizaki [32].

TABLEAU - VII -

	k^+	k^-	$\frac{k^-}{k^+}$
Air "desséché"			
ions produits artificiellement	1,4	1,95	1,4
(Israel (33))			
Air ambiant			
Mesures en altitude 3 km (Océan Atlantique)	1,17 ± 0,25	1,24 ± 0,25	1,07
(Hoppel et Krackevik (34)) 5 km	1,14 ± 0,1	1,25 ± 0,08	1,07
Mesures en altitude (Océan Atlantique)			1,05 ± 0,1
(Sagalyn (35))			
Mesures au niveau du sol (Tokyo)	1,142 ± 0,006	1,497 ± 0,009	1,31
(Mizaki (36))			
Mesures au niveau du sol (Poona)			
(Agarwala (37))	1,06 ± 0,1	1,09 ± 0,1	1,03
Mesures au niveau du sol (Alaska)	1,4	1,8	1,3
(Sherman (38))			
$\tau \simeq 10^{-3}$ s Valeur moyenne de k obtenue	2	2,15	1,07
$\tau \simeq 10^{-1}$ s dans notre étude	1,5	2	1,33

Mobilités k^+ et k^- des ions positifs et négatifs mesurées par différents expérimentateurs.

Un certain nombre d'expérimentateurs ont également mesuré k^+ et k^- dans l'air atmosphérique, ces résultats figurent dans le tableau VII ainsi que la valeur moyenne de k que nous pouvons tirer de nos résultats pour τ faible et τ élevé.

Le rapport $\frac{k^-}{k^+}$ est toujours supérieur à l'unité et compris entre 1 et 1,4. Il est visible que, pour une valeur de $\frac{k^-}{k^+}$ à peu près constante, les valeurs de k^- et k^+ peuvent être fort différentes ; aussi faut-il considérer le fait que la mobilité des ions négatifs soit supérieure à celle des ions positifs plutôt comme un fait statistique et ne pas chercher d'explication au niveau de la structure moléculaire des ions tant que l'on ne possède pas d'informations complètes sur l'évolution de ceux-ci dans l'air ambiant.

b) Spectre continu :

Les ions du spectre continu ont des mobilités voisines de celles que nous avons observées en ionisation par effet couronne. Ils n'ont pas été vus par d'autres expérimentateurs. Ceci peut être expliqué par le fait que ces ions sont en quantités assez faibles et peuvent passer inaperçus dans le cas de mesures de spectres de mobilité ; de plus, les mesures globales de mobilité moyenne d'ions créés naturellement dans l'air correspondent à des ions de temps d'évolution différents, si les ions du spectre continu sont présents, ils se manifestent dans la mesure par un continuum compris entre k = 0,8 et k = 0,2 par exemple, si τ est compris entre 0 et 500 ms. Dans certaines de ses expériences, pour des temps de contact beaucoup plus élevés, Misaki [32] [36] a observé un nombre d'ions encore assez élevé pour des mobilités faibles (n = 80 ions cm^{-3} pour $k^+ = 1,5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, n = 10 à 20 ions cm^{-3} pour $1 < k^+ < 0,05\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$), n augmentant ensuite quand $k^+ > 0,05$, ce qui correspond aux gros ions ; de même, Agarwala [37] a observé la présence d'ions en quantité appréciable dans l'intervalle $0,4 \leqslant k \leqslant 0,8\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.

Les ions du spectre continu que nous observons semblent bien correspondre à l'étalement du spectre des petits ions observé dans les mesures globales de mobilité pour des ions d'âges différents.

La théorie de la nucléation ne prévoit pas d'évolution spontanée des ions s'il n'y a pas sursaturation en vapeur d'eau, comme c'est le cas pour l'air ambiant. Il faut donc penser qu'il existe dans l'air des impuretés à faibles tensions de vapeur qui se fixent sur les ions et leur permettent de grossir. D'après Kiang [39], le rôle des impuretés organiques ou de H_2SO_4 est tel qu'il suffit de quelques 10^{-4} parties par million (ppm) de ces impuretés pour provoquer une évolution spontanée des ions dans les conditions atmosphériques (S ≃ 0,5, teneur en H_2O : p ≃ 10 000 ppm).

On peut remarquer que dans ces expériences, on a toujours observé des mobilités inférieures à 1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour le spectre continu, ce qui est en accord avec la valeur limite k = 0,9 déduite de la théorie de Thomson Volmer (chapitre I, paragraphe 6). De plus, le rapport $\frac{k^-}{k^+}$ est de l'ordre de 1,5 à 1,8 ; on a vu dans le chapitre I qu'à partir des calculs de White on obtenait $\frac{k^-}{k^+}$ de l'ordre de 1,2 à 1,5 : il y a donc compatibilité entre nos résultats et la théorie classique de la nucléation. Toutefois, on ne sait pas quelle est l'impureté qui permet d'observer la nucléation pour des sursaturations en vapeur d'eau inférieures à l'unité.

Dans ce qui suit, nous allons maintenant essayer d'expliquer la variation de mobilité en fonction de ζ .

Considérons un ion de masse m, de rayon r, se déplaçant dans un gaz dont les molécules ont une masse m_o et un rayon r_o, ce gaz contenant une fraction f d'impuretés, de masse m_s, de rayon voisin de r_o, susceptible de venir se fixer sur l'ion, soit N le nombre de molécules total par unité de volume.

Pendant un temps dt, l'ion subit un nombre de collisions dn = ν dt où ν est la fréquence de collision ; si la masse de l'ion est élevée, ces collisions sont élastiques et :

$$dn = N \Pi (r + r_o)^2 \bar{v}_o dt$$

où $\bar{v}_o$ est la vitesse moyenne d'agitation thermique.

Le nombre de collisions sur des molécules d'impuretés est :

$$dn_s = f . N \Pi (r + r_o)^2 \bar{v}_o dt$$

Soit P la probabilité pour qu'un choc avec une molécule d'impureté produise un attachement permanent de cette molécule ; la variation dm de masse de l'ion en fonction de dt est alors :

$$dm = m_s . P.f . N . \Pi (r + r_o)^2 \bar{v}_o dt \qquad (36)$$

et, en remplaçant dt par $\frac{1}{k} d\zeta$:

$$dm = m_s P f N \Pi \bar{v}_o (r + r_o)^2 \frac{1}{k} d\zeta$$

soit, toujours dans le cas des chocs élastiques, et en écrivant que la masse des ions est grande devant m_o :

$$k = \frac{A}{(r + r_o)^2} \sqrt{\frac{m_o + m}{m}} \simeq \frac{A}{(r + r_o)^2} \simeq \frac{A}{r^2}$$

d'où :

$$dm = B\ f\ P\ (r + r_o)^4\ d\zeta \simeq B\ f\ P\ r^4\ d\zeta$$

avec :

$$B = N\ \Pi\ \overline{v}_o\ m_s\ A^{-1}$$

Soit, en écrivant que pour $\zeta = 0$, on a $m = 0$:

$$m = B\ f \int_o^{\zeta} P\ r^4\ d\zeta$$

mais, si l'on suppose les ions sphériques, $m \propto r^3$, d'où :

$$(k^{-1/2})^3 \propto f \int_o^{\zeta} P\ r^4\ d\zeta$$

$$k^{-1/2} \propto \left[f \int_o^{\zeta} P\ r^4\ d\zeta \right]^{1/3} \qquad (37)$$

On a construit, sur les figures 27 et 31, les courbes $k^{-1/2} = f(\zeta^{1/3})$ passant au mieux par les points expérimentaux ; leurs équations sont les suivantes, k étant exprimé en $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et ζ en $10^{-3}\ cm^2\ V^{-1}$:

Figure 27	Ions positifs	$k^{-1/2}$	=	0,6	+	$0,24\ \zeta^{1/3}$
Figure 31 a	Ions négatifs	$k^{-1/2}$	=	0,67	+	$0,18\ \zeta^{1/3}$
Figure 31 b	Ions négatifs	$k^{-1/2}$	=	0,67	+	$0,21\ \zeta^{1/3}$

c'est-à-dire une variation de k en fonction de ζ de la forme :

$$k^{-1/2} = a + b\,\zeta^{1/3} \qquad (38)$$

Il en résulterait que $P \cdot r^4$ = constante, de façon à obtenir pour m une intégrale qui soit fonction linéaire de ζ, d'où la valeur approximative de la probabilité P :

$$P \propto \frac{1}{r^4}$$

Ce résultat signifie que la probabilité P d'attachement permanent d'une molécule neutre diminue lorsqu'augmente le rayon r de l'ion avec lequel elle entre en collision.

Dans la théorie classique de la condensation, la variation en un temps dt de la masse dm d'une gouttelette liquide de rayon r en suspension dans un milieu où le taux de vapeur condensable est égal à f est donnée, d'après Fuchs [40] par :

$$dm \simeq m_s\, f\, N\, \alpha\, \Pi\, r^2\, \overline{v}_o\, dt \qquad (40)$$

Dans cette équation, α constante d'évaporation du liquide égale à la constante de condensation de la vapeur est appelée coefficient d'accommodation. Si l'on compare les équations (36) et (40), on voit que α représente la probabilité d'attachement P. On considère toujours le coefficient α comme cons-

tant ; toutefois, il est expérimentalement mal déterminé (de 0,03 à 0,4 pour H_2O [41]) et a toujours été mesuré dans le cas de condensation sur des surfaces liquides en l'absence de charge. Dans notre cas, il s'agit de gouttelettes chargées de dimensions moléculaires et, pour qu'il y ait concordance entre nos résultats et la théorie classique, dans la mesure où celle-ci reste valable dans l'intervalle de dimensions considérées, on doit écrire que α varie selon la loi :

$$\alpha \simeq \frac{1}{r^4}$$

II) ETUDE DE LA MOBILITE DES IONS DU SPECTRE DISCRET DANS DES GAZ DE COMPOSITION CONTROLEE

A) Etude des ions du spectre discret en fonction de l'hygrométrie

En diminuant au maximum le temps d'évolution des ions ($\tau \simeq 1$ ms) et en faisant varier le taux de vapeur d'eau entre sa valeur minimale (de l'ordre de 2 parties par million dans les gaz reçus du fournisseur) et sa valeur maximale (de l'ordre de 15 000 ppm, c'est-à-dire proche de la saturation), on a étudié la variation de mobilité des ions produits dans un certain nombre de gaz.

Dans ce qui suit, on cite en premier lieu, pour chacun des gaz, les ions primaires susceptibles d'être créés ainsi que les réactions qui vont avoir lieu ; on compare ensuite les résultats expérimentaux obtenus aux valeurs obtenues par d'autres expérimentateurs. Nous avons retenu les valeurs les plus récentes, correspondant le plus souvent à des mesures simultanées de la masse et de la mobilité (Tableau VIII) ; lorsque seule la mobilité a été mesurée, nous la

GAZ	ION	MOBILITE ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)	REFERENCE
ARGON	Ar^+	1,40 (1,53 Ar^+) (1,60 Ar^+)	45 51 47
	Ar_2^+	1,95 (1,83 ?)	45 51
	Ar^{++}	2,40 (2,60 ?) (2,65 Ar_2^+)	45 51 47
	ArH^+	1,70	45
	H_3^+	5,75	45
	H_3O^+ $H^+ (H_2O)_2$ $H^+ (H_2O)_3$ $H^+ (H_2O)_4$	3 2,5 2,2 2,0	46 46 46 46
NEON	Ne^+	(4,2 Ne^+)	47
	Ne_2^+	(6,5 Ne_2^+)	47
AZOTE	N_2^+	1,87	42
	N^+	2,97	42
	N_3^+	2,26	42
	N_4^+	2,33 (2,6 N_4^+)	42 52
	O_2^+	2,14	53
OXYGENE	O_2^+	2,24 2,4 (2,4 O_2^+)	49 50 52
	O_4^+	2,16	49
	O^-	3,20 3,5 3,3	49 54 55
	O_2^-	2,16 2 2,05	49 54 55
	O_3^-	2,55 2,49	49 55
	O_4^-	2,14	49
AIR	O_2^+	2,5	48
	NO^+	3,5	48
	NO_2^+	2,2	
	$H^+ (H_2O)_4$ $H^+ (H_2O)_5$ $H^+ (H_2O)_6$	2,1 1,95 1,85	34 34 34
	m ≃ 150 m ≃ 280	1,5 1	34 34

TABLEAU VIII : Valeurs expérimentales de la mobilité des ions dans les gaz purs déterminée par différents expérimentateurs.
(Lorsque la masse de l'ion n'a pas été mesurée, la valeur de la mobilité et l'ion auquel elle a été attribuée sont entre parenthèses).

donnons alors entre parenthèses, suivie de l'ion auquel elle a été attribuée. Il faut toutefois remarquer que, même dans le cas de mesures simultanées, la liaison masse - mobilité n'est pas toujours nette, par exemple, dans le cas de l'azote, le groupe Mc Daniell donne pour trois séries d'expériences ([42], [43], [44]) :

N^+	k =	2,97	2,47	3,3	$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
N_2^+	k =	1,87	1,44 à 1,5	1,80	$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
N_3^+	k =	2,26	2,1 à 2,4	3,1	$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$
N_4^+	k =	2,33	1,55 à 1,84	2,4	$cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$

Les ions ayant tendance lors de leur parcours dans le gaz à changer de nature par formation de complexes (N_4^+) ou échange de charge, la mobilité du porteur de charge n'est donc pas constante pendant le parcours dans le gaz et la masse mesurée est celle correspondant au dernier état du porteur de charge.

1) Argon

a) Ions positifs :

- Il y a directement production de Ar^+ et de Ar_2^+ par la réaction :

$$Ar^+ + 2\,Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar$$

L'ion Ar^{++} existe, mais on l'observe uniquement à basse pression et pour des temps courts.

En présence de traces de vapeur d'eau, il apparaît $Ar\,H^+$ qui, par la réaction :

$$Ar\,H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Ar$$

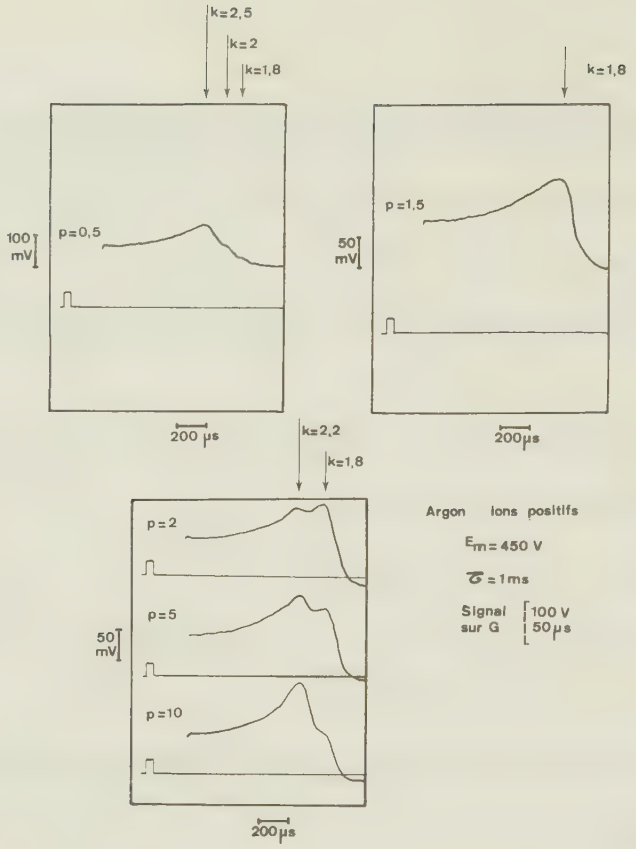
donne naissance à H_3O^+ et à la série $H^+(H_2O)_n$ obtenue quand la teneur en vapeur d'eau augmente par des réactions du type :

$$H^+(H_2O)_n + H_2O + Ar \rightarrow H^+(H_2O)_{n+1} + Ar$$

En présence de traces de N_2 ou O_2 par échange de charge, on peut observer N_2^+ ou O_2^+.

- A très faible hygrométrie, on observe un maximum très important correspondant à la mobilité $k = 2,5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ suivi de deux maximums d'amplitude beaucoup plus faible $k = 2$ et $k = 1,80\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. A partir du moment où une partie du flux d'Argon commence à se charger en vapeur d'eau, on observe une modification très rapide du spectre, il ne subsiste que $k = 1,80\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ puis, l'hygrométrie continuant à augmenter, l'amplitude de $k = 1,80\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ diminue et il apparaît $k = 2,2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, la mobilité $k = 1,80\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ finissant par disparaître (Fig. 32, 33, 34). On observe ensuite $k = 2$, puis $k = 1,85\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et quand l'hygrométrie est assez élevée, $k = 1,5$ et $k = 1\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ apparaissent en petit nombre ainsi que $k = 6,5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. L'ensemble des résultats est donné sur le tableau IX.

Lorsque l'on augmente le temps d'évolution, les ions de mobilité $k \geqslant 2$ disparaissent et, pour un temps $\tau \simeq 40$ ms, quelle que soit la valeur de l'hygrométrie, il ne subsiste plus qu'un seul maximum correspondant à une mobilité $k \simeq 1,4\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.



Figures 32, 33, 34 : Variation de la mobilité k ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) des ions positifs dans l'argon pour de faibles valeurs de l'hygrométrie p (ppm)

TABLEAU - IX -

Point de rosée (° C)	H_2O (ppm)	k^+ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)								
- 80	0,5	2,5		2		1,8				
- 75	1,5					1,8				
- 68	2		2,2			1,8				
- 50	40		2,2	2						
- 30	350			2	1,85		1,5			
- 10	2 500				1,85		1,5	1		
+ 2	7 000	6,5			1,85		1,5	1		

ARGON E_m = 450 V cm^{-1} $\tau \simeq$ 1 ms

- $k = 2,5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ observée à basse hygrométrie ne peut être attribuée à Ar^{++}, d'autre part l'hygrométrie doit être trop faible pour qu'il s'agisse de H_3O^+ ou $H^+ (H_2O)_2$; nous ne pensons pas pouvoir l'identifier.

$k = 2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ observée à basse hygrométrie doit pouvoir être attribuée à Ar_2^+ ($k = 1,95\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ [45]).

$k = 1,8\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ correspondant à l'apparition de traces de H_2O est sûrement ArH^+ ($k = 1,70\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ [45]).

$k = 2,2$ et $k = 2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ sont les mobilités de $H^+ (H_2O)_3$ et $H^+(H_2O)_4$ [46] et apparaissent quand l'hygrométrie augmente.

$k = 1,85\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ doit être la mobilité de $H^+ (H_2O)_5$ ($k = 1,95$ dans l'air [31]).

$k = 1,5$ et $k = 1\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ correspondent aux ions non identifiés, de masses $m \simeq 150$ et $m \simeq 280$, observés par Huertas [31].

$k = 6,5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ observé à forte hygrométrie correspond à H_3^+ ($k = 5,75$ [45]) provenant de la dissociation de la vapeur d'eau.

b) Ions négatifs :

- L'argon ne peut être ionisé négativement car il a une affinité électronique négative ; aussi, les seuls ions que l'on peut observer sont dûs à l'ionisation de H_2O.

- Lorsque le taux de vapeur d'eau devient assez important (supérieur à 2 000 ppm), il apparaît un pic de très faible intensité que l'on ne peut observer qu'en utilisant l'échantillonneur 32 canaux (Figure 35), il correspond à la mobilité $k \simeq 2,2\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. Il s'agit sans doute d'un hydrate non identifiable.

TABLEAU - X -

	k^+ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)			
Pas de mesure de l'hygrométrie	6,4	4,4	3,5	2,8

NEON E_m = 120 V . cm^{-1} $\tau \simeq$ 1 ms

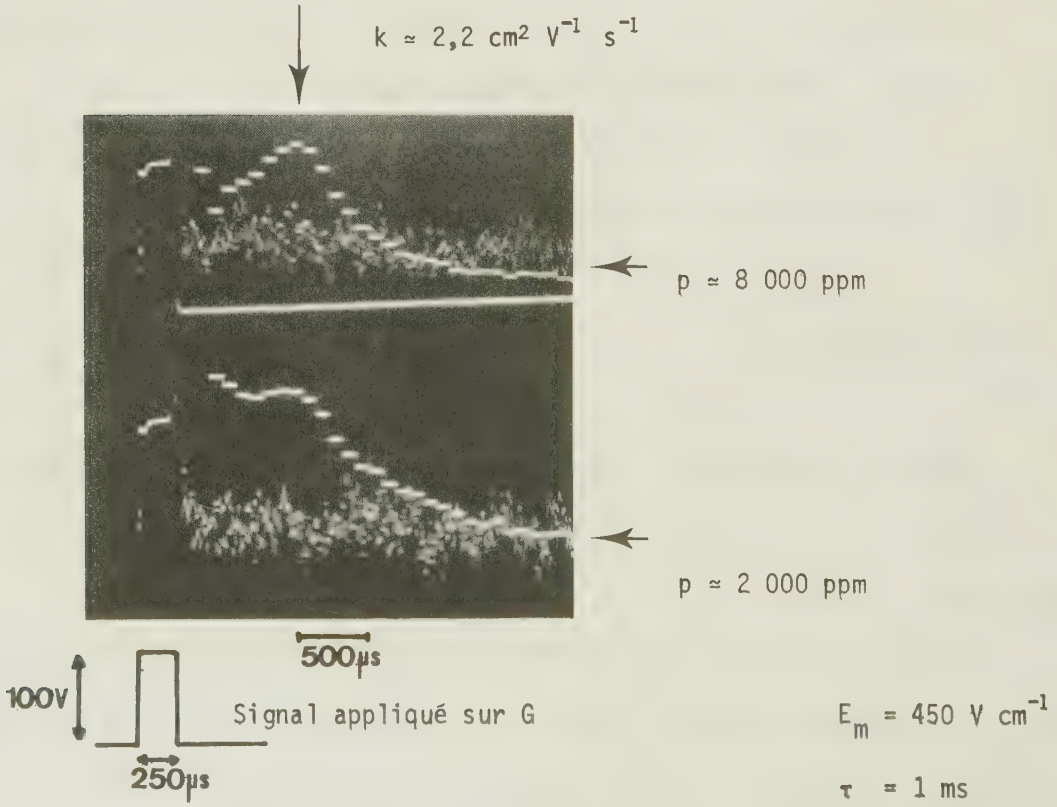


Figure 35

Mobilité des ions négatifs dans l'argon
pour des valeurs élevées de l'hygrométrie p.

2) Néon

- On obtient des produits d'ionisation similaires à ceux trouvés dans l'argon : Ne^+ et Ne_2^+ dans le gaz pur, NeH^+ puis H_3O^+ et $H^+ (H_2O)_n$ en présence de vapeur d'eau et N_2^+ et O_2^+ en présence de N_2 et O_2. Le néon ne peut être ionisé négativement.

- Les différences de potentiel appliquées étant trop importantes et produisant des claquages, il a été nécessaire de les diminuer considérablement. On n'a pu faire d'étude complète en fonction de l'hygrométrie. Pour une faible teneur en vapeur d'eau (quelques p.p.m.), on a observé les mobilités du tableau X.

- $k = 6,4$ et $k = 4,4$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ correspondent à Ne_2^+ et Ne^+ ($k = 6,5$ et $k = 4,2$ [47]).

$k = 3,5$ et $k = 2,8$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ doivent être attribués à des hydrates.

3) Azote

- Il y a directement production de N_2^+ et N^+ et de N_4^+ et N_3^+ par les réactions :

$$N_2^+ + 2\,N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$$
$$N_2^{+*} + N_2 \rightarrow N_3^+ + N$$
$$N^+ + 2\,N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$$

En présence de traces d'oxygène, la réaction rapide :

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$$

produit l'apparition de O_2^+ ; il apparaît également NO_2^+ et NO^+.

En présence de traces de vapeur d'eau, l'ion N_2H^+ apparaît et par :

$$N_2H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + N_2$$

conduit à la série $H^+ (H_2O)_n$ observée ainsi que $NO^+ (H_2O)_n$ et $NO_2^+ (H_2O)_n$ quand la teneur en vapeur d'eau augmente.

De même que les gaz précédents, l'azote ne peut être ionisé négativement. Les valeurs de k observées pour un temps d'évolution $\tau \simeq 1$ ms sont données sur le tableau XI.

- De même que dans le cas des ions positifs dans l'argon, un ion de mobilité assez faible ($k = 1{,}75$ cm^2 V^{-1} s^{-1}) apparaît à basse hygrométrie. La mobilité $k = 1{,}7$ cm^2 V^{-1} s^{-1} qui apparaît, ainsi que $k = 6$ cm^2 V^{-1} s^{-1}, aux fortes hygrométries est la seule à subsister quelle que soit l'hygrométrie lorsque l'on augmente le temps d'évolution τ.

- $k = 2{,}4$ cm^2 V^{-1} s^{-1} correspond à N_4^+ ($k = 2{,}33$ cm^2 V^{-1} s^{-1} [42]) ou peut être à N_3^+ ($k = 2{,}26$ cm^2 V^{-1} s^{-1} [42]).

$k = 1{,}75$ cm^2 V^{-1} s^{-1} correspond à N_2^+ ($k = 1{,}87$ cm^2 V^{-1} s^{-1} [42]) ou peut être à N_2H^+.

$k = 2{,}25$ et $k = 1{,}7$ cm^2 V^{-1} s^{-1} doivent être des hydrates $H^+ (H_2O)_n$.

$k = 6$ cm^2 V^{-1} s^{-1} observé à forte hygrométrie correspond à H_3^+ ($k = 5{,}75$ cm^2 V^{-1} s^{-1} dans l'argon [45], les mobilités dans l'azote et dans l'argon doivent être peu différentes).

4) Air reconstitué

a) Ions positifs :

- En raison de l'échange de charge $N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$, on obtient les mêmes ions positifs que dans l'oxygène.

On observe surtout O_2^+, O^+ disparaissant par échange de charge avec O_2 et O_4^+ n'étant observé qu'à basse température.

En présence de traces d'azote, il apparait NO^+ par la réaction :

$$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$$

et NO_2^+ par oxydation de NO.

En présence de vapeur d'eau, on observe la série $H^+ (H_2O)_n$ due aux réactions :

$$O_2^+ + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^+ (H_2O) + O_2$$

$$O_2^+ (H_2O) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O_2 + OH$$

$$H^+ (H_2O)_n + H_2O + O_2 \rightarrow H^+ (H_2O)_{n+1} + O_2$$

ainsi que les séries $NO^+ (H_2O)_n$ et $NO_2^+ (H_2O)_n$.

- On obtient les résultats figurant sur le tableau XII.

Les ions de mobilités k = 1,25 et k = 0,9 sont toujours présents en faibles quantités. Quand l'hygrométrie est très élevée, il apparaît k = 6 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. Si l'on augmente le temps de contact des ions avec l'air, les ions de mobilités 1,25 et 0,9 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ ne sont plus détectés et, pour des hygrométries élevées, seuls subsistent les ions de mobilités 1,8 et 1,5 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.

- k = 2,3 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ peut être attribuée à O_2^+ (k = 2,5 [48] ou à un hydrate $H^+ (H_2O)_n$).

k = 2,1, k = 1,95, k = 1,8 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ correspondent aux hydrates $H^+ (H_2O)_n$ avec n = 4,5 et 6 (k = 2,1, k = 1,95, k = 1,85 [31]).

TABLEAU - XI -

Point de rosée (° C)	H_2O (ppm)	k^+ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)			
- 75	1	2,4			
- 68	2	2,4		1,75	
- 65	3	2,4			
- 30	350		2,25		
- 10	2 500		2,25		1,7
+ 10	12 000	6			1,7

AZOTE E_m = 810 V . cm^{-1} $\tau \simeq$ 1 ms

k = 1,5 et 0,9 correspondent aux masses m ≃ 150 et m ≃ 280 (k = 1,5, k = 1 [31]).

k = 1,25 n'a pas été identifié.

k = 6 doit correspondre à H_3^+ (k = 6,5 dans l'Argon [45]).

b) Ions négatifs :

- L'azote ne pouvant fixer d'électrons, les ions négatifs observés seront identiques à ceux créés dans l'oxygène.

On observe O^-, O_2^-, O_3^-, O_4^- dans l'oxygène pur ; en présence de traces d'azote, on a également NO^- et NO_2^- et, quand on ajoute de la vapeur d'eau $O^-(H_2O)_n$, $OH^-(H_2O)_n$, $O_2^-(H_2O)_n$, $NO^-(H_2O)_n$, $NO_2^-(H_2O)_n$.

- Les spectres de mobilité sont à peu près identiques à ceux obtenus pour les ions positifs ; toutefois, il existe aux faibles hygrométries une mobilité k = 1,95 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ qui disparaît quand le taux de vapeur d'eau dépasse 100 ppm. D'autre part, la mobilité la plus faible observée dans le spectre discret semble être k = 1,65 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, le maximum correspondant ayant une amplitude assez faible, alors que pour les ions positifs, sauf aux hygrométries élevées, les ions de mobilité k = 1,5 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ étaient prépondérants.

Les résultats sont donnés sur le tableau XIII.

Pour des valeurs élevées du temps d'évolution, seule subsiste la mobilité k = 1,95 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$.

- k = 2,5 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ peut être attribuée à O_2^- (k = 2,4 [50]) ou O_3^- (k = 2,55 [49]).

k = 1,95 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ peut être attribuée à O_2^- (k = 2,16 [49]) ou O_4^- (k = 2,14 [49]).

TABLEAU - XIII -

Point de rosée	H_2O (ppm)	k^- ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)				
- 75	1	2,5			1,95	
- 45	70		2,35		1,95	
- 35	200		2,35			1,65
- 30	350			2,1		1,65
- 10	2 500			2,1		1,65
- 5	4 000				1,95	1,65
+ 8	10 000	6,5			1,95	1,65

AIR $E_m = 810\ V \cdot cm^{-1}$ $\tau \simeq 1$ ms

$k = 2,35$, $k = 2,1$, $k = 1,95$, $k = 1,65$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ doivent correspondre à des hydrates non identifiés.

$k = 6,5$ peut être l'ion OH^-.

5) Conclusion

On voit que lorsque l'hygrométrie et le temps d'évolution sont faibles, les ions observés sont les ions atomiques ou moléculaires produits par l'ionisation du gaz porteur.

Lorsque l'hygrométrie ou le temps d'évolution augmentent, on passe de ces ions à des hydrates de la forme $A^+ (H_2O)_n$, dont la mobilité est en général plus faible, où A^+ peut être soit un ion du gaz porteur, soit un ion H^+. On observe une diminution discrète de la mobilité pour aboutir à une valeur de k correspondant à des hydrates particulièrement stables ; lorsque ce palier est atteint, la mobilité des ions du spectre discret ne varie plus, seule leur concentration semble diminuer, ce qui doit correspondre à un passage du spectre discret au spectre continu, la fixation de molécules neutres supplémentaires faisant franchir aux ions le rayon R_m défini dans la théorie de la nucléation (chapitre I, paragraphe 6).

Enfin, pour des hygrométries élevées et des temps faibles, on observe des ions de mobilité élevée qui doivent provenir de la disssociation de la vapeur d'eau.

B) Etude des ions positifs produits dans les mélanges Azote - Anhydride sulfureux et Azote - Oxydes d'azote

1) Mélange N_2 - SO_2

On a mélangé aux flux d'azote sec pénétrant dans l'enceinte de mesure du SO_2 provenant d'une bouteille de gaz comprimé. Connaissant les débits d'azote et de SO_2, on a pu déduire la teneur en SO_2 du mélange, variant dans nos expériences entre 0 et 20 %.

Sur la figure 36, on a représenté $\frac{1}{k}$ en fonction de f, teneur en SO_2 du mélange. On voit qu'à partir de quelques pourcents de SO_2, on a une loi pratiquement linéaire. La loi de Blanc semble donc s'appliquer, l'ion stable obtenu ayant une mobilité dans l'azote pur $k \simeq \frac{1}{0,49} \simeq 2,05\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et, en extrapolant, une mobilité dans le SO_2 pur comprise entre 0,32 et 0,4 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. Si l'on suppose que la masse de l'ion a pour valeur $30 < m < 90$ u.m.a., on obtient par les formules de Langevin une mobilité dans le SO_2 pur comprise entre 0,46 et 0,32 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, ce qui est compatible avec nos résultats.

Nous ne connaissons pas de mesures de mobilités d'ions formés à partir de SO_2, cet ion reste donc non identifiable.

2) Mélange N_2 - NO

On obtient de même dans ce cas les résultats de la figure 37. Après une modification rapide correspondant à un changement de nature de l'ion, il semble que la mobilité ne varie que très peu en fonction du pourcentage de NO.

On observe le passage de $k = 2,4\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour 0 % de NO à $k = 1,95\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ à partir de 5 % de NO. Le fait qu'à partir de quelques pour cents de NO la mobilité reste fixe peut s'expliquer par le fait que les caractéristiques physiques de N_2 et NO sont voisines ; la mobilité n'est donc pas affectée par le remplacement de N_2 par NO, k_{oA} et k_{oB} ayant des valeurs identiques dans l'expression de la loi de Blanc (chapitre I, 4).

La valeur $k = 1,95\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ de la mobilité est à rapprocher de $k = 1,91\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ pour NO^+ dans NO obtenue par Volz [56]. Les ions N_4^+ transférant leur charge aux molécules NO, dont le potentiel d'ionisation est faible (9,25 eV).

3) Mélange N_2 NO_2

Dans le cas du mélange N_2 - NO_2, il n'a pas été possible, en raison de problèmes de détente, de travailler à de forts pourcentages de NO_2 dans le mélange.

Sur la figure 38, on a représenté la variation de $\frac{1}{k}$ en fonction de f, pour f variant entre 0 et 4 %. Toutefois, en ajoutant une forte quantité de NO_2 à l'azote, on a observé $\frac{1}{k} = 0,55\ V.s.cm^{-2}$, il semble donc que k^{-1} augmente constamment avec f, ce qui se conçoit, N_2 et NO_2 ayant des caractéristiques physiques différentes, les mobilités dans N_2 pur et NO_2 pur sont différentes.

4) Conclusion

Dans le cas des mélanges comprenant de l'azote et une impureté autre que la vapeur d'eau, on voit que la variation de la mobilité ne suit la loi de

TABLEAU - XII -

Point de rosée (° C)	H_2O (ppm)	k^+ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)						
- 70	2,5	2,3						
- 50	40	2,3	2,1					
- 20	1 000		2,1	1,95	1,8	1,5		
- 10	2 500			1,95	1,8	1,5	1,25	
0	6 000				1,8	1,5	1,25	0,9
13	15 000	6			1,8		1,25	0,9

AIR E_m = 810 V . cm^{-1} $\tau \simeq$ 1 ms

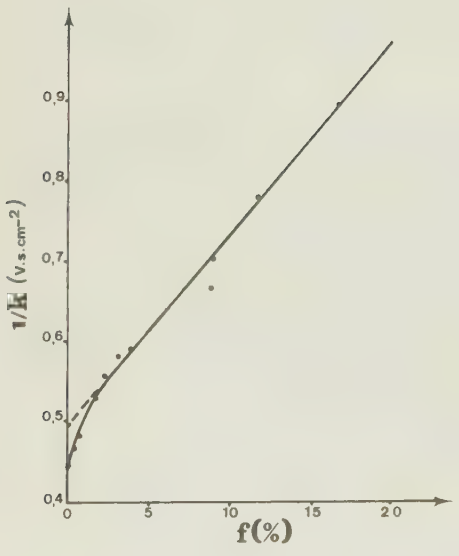


Figure 36

Variation de k^{-1} dans un mélange N_2 - SO_2 en fonction de f, pourcentage de SO_2 dans le mélange.

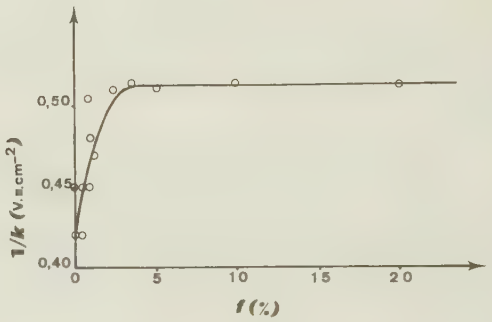


Figure 37

Variation de k^{-1} dans un mélange N_2 - NO en fonction de f, pourcentage de NO dans le mélange.

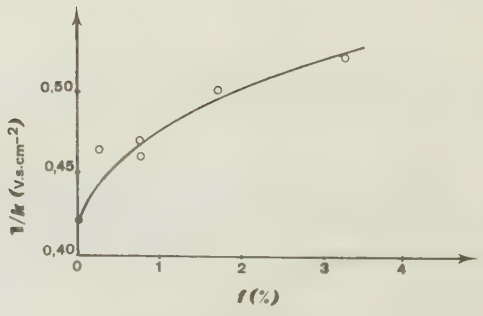


Figure 38

Variation de k^{-1} dans un mélange N_2 - NO_2 en fonction de f, pourcentage de NO_2 dans le mélange.

Blanc qu'à partir de quelques pourcent d'impureté. Le fait que nous n'ayons pas observé cette variation dans les études sur les mélanges gaz pur - vapeur d'eau provient de ce que la saturation du gaz en vapeur d'eau est obtenue à température ambiante pour des hygrométries de l'ordre de p = 20 000 ppm, ce qui correspond à une concentration en vapeur d'eau égale à 2 %. Ayant travaillé avec $1 \lesssim p \lesssim 15\ 000$ ppm, nous nous trouvions dans une zone où la mobilité des ions évolue suffisamment vite par suite des modifications de leur nature chimique pour que les variations dues à la loi de Blanc soient masquées.

III - ETUDE DE LA MOBILITE DES IONS DU SPECTRE CONTINU DANS DES GAZ DE COMPOSITION CONTROLEE

1) Etude des ions du spectre continu en fonction de l'hygrométrie et du paramètre de vieillissement

En fonction de l'hygrométrie p et pour plusieurs valeurs du paramètre de vieillissement ζ, on a mesuré la mobilité des ions positifs du spectre continu produits dans l'Argon, l'Azote et l'Air reconstitué.

On observe toujours une décroissance de k en fonction de p ; sur la figure 39, on donne les résultats expérimentaux dans le cas de l'argon. L'allure des courbes est similaire lorsqu'on s'intéresse à l'azote et à l'air reconstitué.

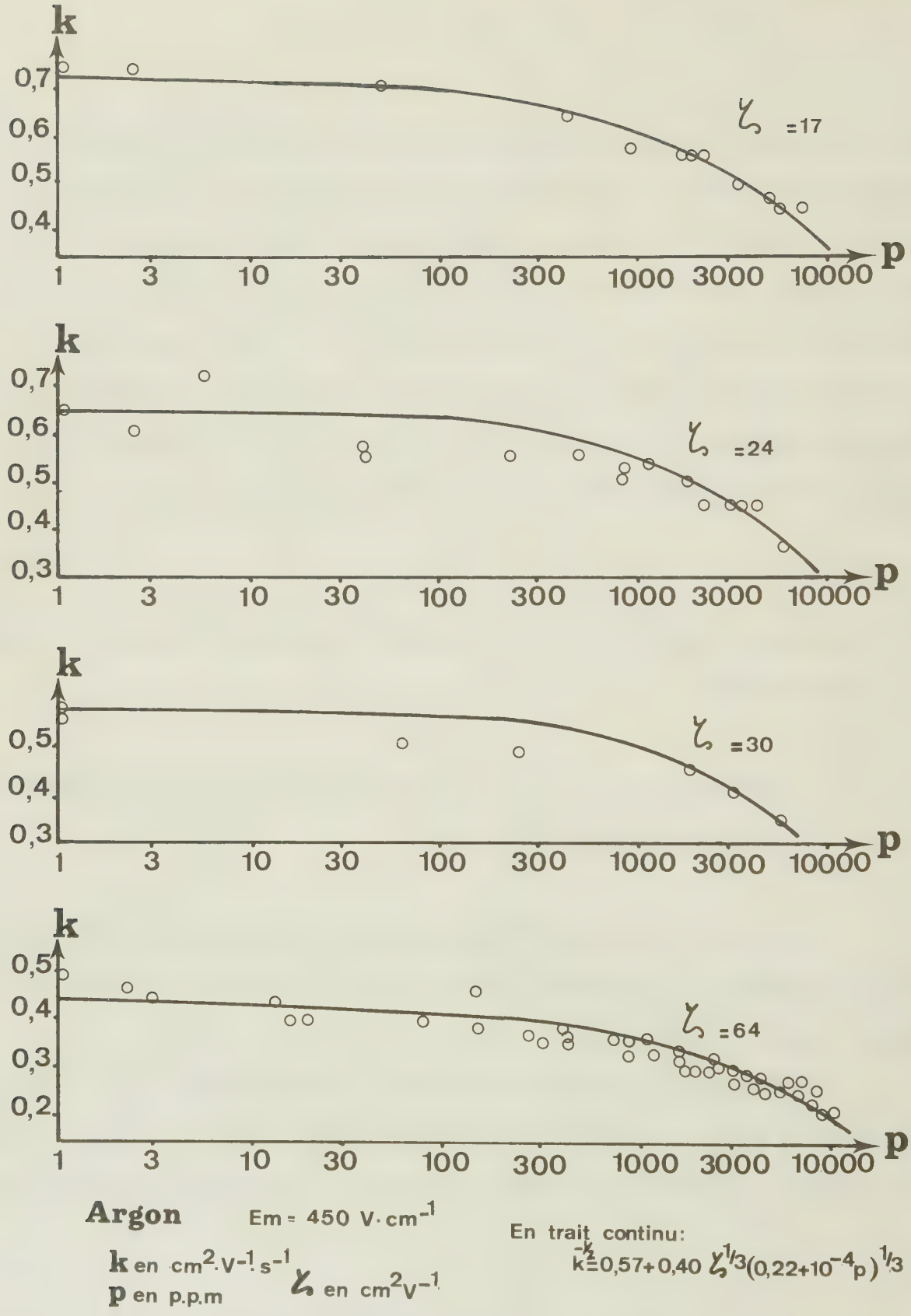


Figure 39 : Variation de la mobilité des ions du spectre continu en fonction de l'hygrométrie p pour différentes valeurs du paramètre de vieillissement ζ.

2) Discussion des résultats

On peut essayer d'interpréter ces résultats en suivant le même raisonnement que dans le paragraphe I.3.b ; en effet, dans le cas des ions créés dans l'air du laboratoire, en appelant f le pourcentage de molécules contenues dans le gaz, susceptibles de se fixer sur l'ion, on a vu que la mobilité paraît satisfaire à la loi :

$$K^{-1/2} = a + b\,\zeta^{1/3} \qquad (38)$$

où $b = B^{1/3} \cdot f^{1/3}$, a et B étant des constantes.

Dans notre cas, le gaz contient de la vapeur d'eau, à l'hygrométrie p, et une impureté facilitant la nucléation, on peut donc poser f = p + c, c étant une constante qui représente le pourcentage d'impureté, d'où :

$$k^{-1/2} = A + B\,\zeta^{1/3}\,(p + c)^{1/3} \qquad (41)$$

Nous avons calculé les valeurs de A, B et c permettant de se rapprocher au mieux, pour chacun des gaz étudiés, des points expérimentaux k = f (p, ζ) ; dans le cas de l'argon par exemple, on obtient les courbes en traits pleins de la figure 39. On peut voir sur cette figure que la variation en $\zeta^{1/3}$ et $(p + c)^{1/3}$ permet d'avoir un système de courbes proche des résultats expérimentaux. Les équations des courbes sont données dans le tableau XIV, ζ étant exprimé en 10^{-3} cm^2 V^{-1} et p en ppm.

TABLEAU - XIV -

Gaz	E_m ($V.cm^{-1}$)	$k^{-1/2}$ ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)$^{-1/2}$
Azote	810	$0,12 + 0,463\ \zeta^{1/3}\ (1 + 10^{-4}\ p)^{1/3}$
Air	810	$0,10 + 0,475\ \zeta^{1/3}\ (0,8 + 10^{-4}\ p)^{1/3}$
Air	670	$0,6 + 0,43\ \zeta^{1/3}\ (0,33 + 10^{-4}\ p)^{1/3}$
Argon	450	$0,57 + 0,40\ \zeta^{1/3}\ (0,22 + 10^{-4}\ p)^{1/3}$

Expression numérique des équations $k^{-1/2} = a + b\ \zeta^{1/3}\ (c + p)^{1/3}$ définissant les systèmes de courbes $k = f(\zeta, p)$ se rapprochant au mieux des résultats expérimentaux obtenus dans les gaz purs pour les ions du spectre continu.

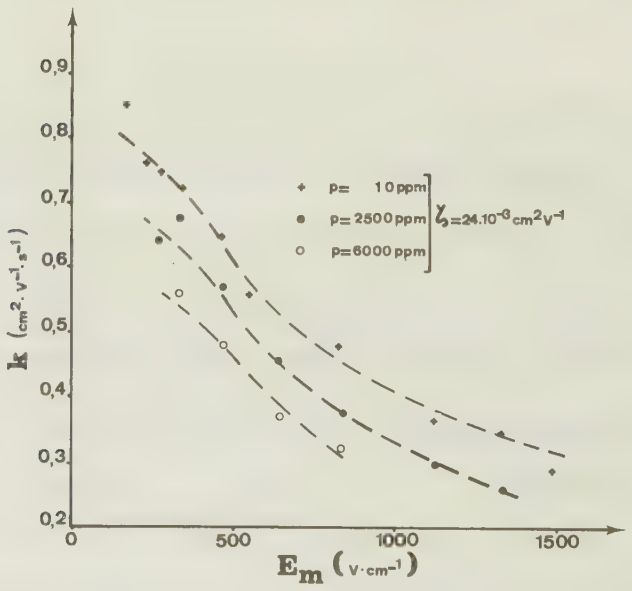


Figure 40

Variation de la mobilité k des ions du spectre continu dans l'air reconstitué en fonction du champ E_m régnant dans l'espace de mesure.

IV - ETUDE DE LA MOBILITE DES IONS POSITIFS DANS L'AIR RECONSTITUE EN FONCTION DU CHAMP DE MESURE

Lors de l'étude des ions du spectre continu dans l'air reconstitué en fonction de l'hygrométrie, on a remarqué que pour des valeurs différentes du champ de dérive E_m dans l'espace de mesure les mobilités mesurées étaient légèrement différentes (Tableau XIV). On s'est donc intéressé à la variation de la mobilité en fonction de E_m ; pour cela, en conservant toujours fixes les distances entre les grilles G' et G et la plaque P, on a fait varier le potentiel de G (grille délimitant l'espace de mesure) et on a agi sur les potentiels des grilles ou anneaux de l'espace d'évolution de façon à maintenir constant le paramètre $\zeta = \frac{x}{E}$ définissant le temps de contact des ions avec le gaz. Ces expériences ont été recommencées dans le cas des ions appartenant au spectre discret.

A) Spectre continu

Dans le cas des ions appartenant au spectre continu, pour trois valeurs de l'hygrométrie, on a obtenu les résultats de la figure 40, le paramètre étant fixé à la valeur $\zeta = 24.10^{-3}\ cm^2\ V^{-1}$.

On voit que k décroît avec E_m ; il semble que pour les faibles valeurs de E_m la décroissance soit assez lente et s'accentue ensuite quand E_m augmente.

B) Spectre discret

Pour une valeur fixée du paramètre de vieillissement $\zeta = 24.10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1}$ et pour différentes valeurs de p, on a à nouveau déterminé k en fonction de E_m.

TABLEAU - XV -

E_m ($V\ cm^{-1}$)	Δt (ms)	k ($cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)
130	3,5	2,2
160	2,8	2,23
200	2,5	2,22
250	1,8	2,27
300	1,47	2,29
350	1,25	2,27
400	1,1	2,27
450	0,98	2,27
500	0,86	2,32
550	0,8	2,27
600	0,76	2,20
650	0,7	2,20
700	0,64	2,23
750	0,6	2,22
800	0,57	2,20
850	0,53	2,22
900	0,51	2,18
950	0,5	2,11
1 000	0,49	2,04
1 100	0,45	2,02
1 200	0,43 0,41	2,04 1,94
1 250	0,42	1,91
1 350	0,39	1,90
1 450	0,365	1,89

AIR

$\zeta = 24.10^{-3} cm^2 V^{-1}$

p = 3 ppm

Variation, en fonction du champ de mesure, du temps de dérive Δt et de la mobilité k des ions positifs créés dans l'air reconstitué.

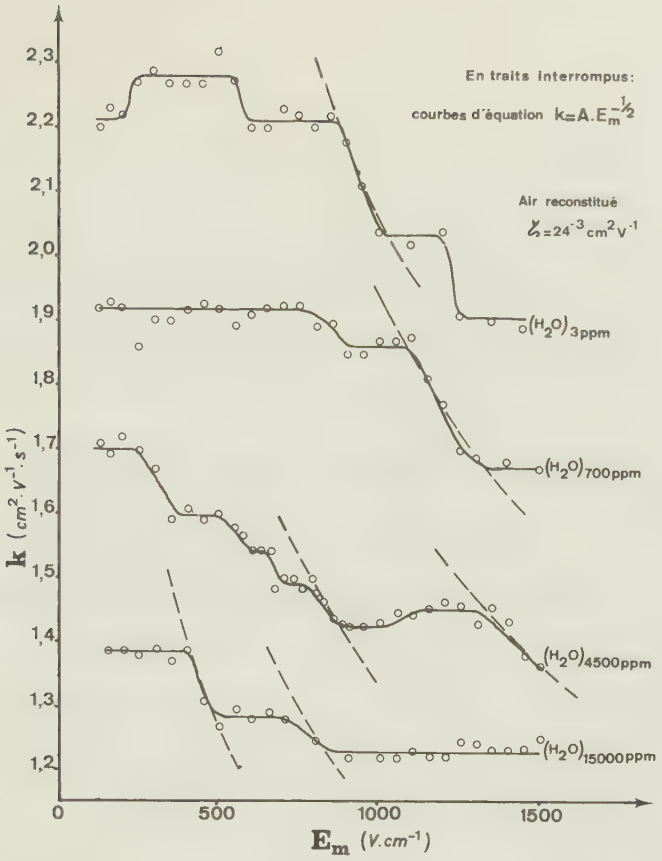


Figure 41 : Variation de la mobilité k des ions du spectre discret dans l'air reconstitué en fonction du champ E_m régnant dans l'espace de mesure.

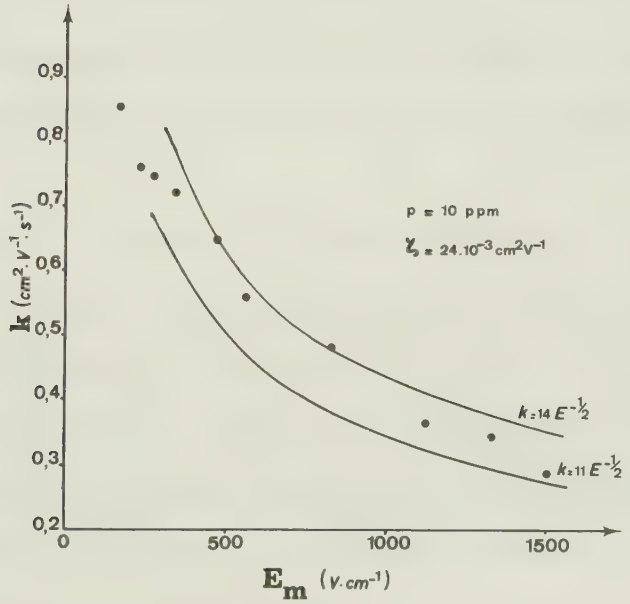


Figure 42

Variation de k en fonction de E_m pour le spectre continu dans l'air reconstitué. En traits pleins k = f (E_m) d'après la loi de Wannier [4].

Le tableau XV donne pour p = 3 ppm, les valeurs expérimentales de E_m et Δt obtenues ainsi que la valeur de k calculée à partir de E_m et Δt. La valeur de Δt correspond au maximum du spectre, la mesure de Δt pour les composantes secondaires pouvant être trop imprécise.

On voit que Δt décroît en fonction de E_m, alors qu'il semble que k passe par des paliers. On a représenté sur la figure 41 quelques courbes donnant k en fonction de E_m pour différentes hygrométries avec les barres d'erreur correspondant à la mesure de Δt à l'oscilloscope.

C) Discussion et interprétation des résultats

1) Spectre continu

Sur la figure 42, on a repris les points expérimentaux $k = f(E_m)$ pour $\zeta = 24.10^{-3}$ $cm^2\ V^{-1}$ et p ≃ 10 ppm et on a tracé en traits pleins deux courbes correspondant à la variation de k en fonction de E_m prévue par Wannier : $k \propto E_m^{-1/2}$. La décroissance de k en fonction de E_m paraît assez conforme à cette loi.

Toutefois, on doit remarquer que la valeur de E_m à partir de laquelle la mobilité n'est plus constante est inférieure à 200 volts, ce qui donne $(\frac{E_m}{p})_c < \frac{200}{760} = 0{,}26$ V cm^{-1} $torr^{-1}$, alors que si l'on utilise la formule théorique (4) donnant $(\frac{E_m}{p})_c$ (tableau III), on devrait observer $(\frac{E_m}{p})_c > 2$ V cm^{-1} $torr^{-1}$, ce qui conduit à penser que les ions du spectre continu sont très sensibles à $\frac{E_m}{p}$.

2) Spectre discret

a) Avant d'entreprendre cette étude de k en fonction de E_m, nous avions déjà mesuré la mobilité des ions positifs dans l'air reconstitué pour $E_m = 810$ V cm^{-1} [57] (résultats du paragraphe B.1.a de ce chapitre, Tableau VI). On peut comparer ces résultats à ceux obtenus dans le cas présent en relevant sur les courbes $k = f(E_m)$ les valeurs de k en fonction de l'hygrométrie pour $E_m = 810$ V cm^{-1}. On obtient les résultats du tableau XVI.

On voit que les valeurs de k obtenues par les deux méthodes sont en bon accord ; elles diffèrent d'un facteur inférieur à 1,1 ; on peut penser que le maximum observé pour $k = 1{,}8$ cm^2 V^{-1} s^{-1} dans les premières expériences est la superposition de $k = 1{,}74$, 1,70 et 1,66 cm^2 V^{-1} s^{-1} et qu'à $k = 1{,}5$ cm^2 V^{-1} s^{-1} correspondent $k = 1{,}49$ et $k = 1{,}46$ cm^2 V^{-1} s^{-1}. Le maximum $k = 0{,}9$ cm^2 V^{-1} s^{-1} n'a pas été observé pour $E_m = 810$ V cm^{-1} dans les expériences $k = f(E_m)$ (on n'observe $k = 0{,}96$ qu'à partir de $E_m = 1\,000$ V cm^{-1}), mais le temps de contact avec le gaz était de l'ordre de 20 ms, alors qu'il était de l'ordre de 1 ms dans les expériences précédentes où l'on avait pu remarquer que ce maximum disparaissait assez rapidement ainsi que $k = 1{,}25$ cm^2 V^{-1} s^{-1} quand τ augmentait.

b) L'ensemble des valeurs fixes de la mobilité observées quand E_m varie est donné dans le tableau XVII. Nous avons tracé, à partir des résultats expérimentaux de Huertas [31] la courbe $k = f(m)$ (Fig. 43). Cette courbe nous a servi à faire correspondre une masse à chacune des mobilités observées. Dans le tableau XVII, on a porté les mobilités observées, les masses correspondantes ainsi que les masses des ions que l'on peut s'attendre à trouver dans l'air :

TABLEAU - XVI -

	p (ppm)	2,5 à 500	500 à 5 000	5 000 à 15 000
k $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ E_m = 810 V	à partir de k = f (p) pour E_m = 810 V cm^{-1} $\tau \simeq$ 1 ms	2,3 2,1	2,1 1,95 1,8 1,5 1,25	1,5 1,25 0,9
	à partir de k = f (E_m) pour différentes valeurs de p et E_m = 810 V cm^{-1} $\tau \simeq$ 20 ms	2,21 2,0	1,92 1,74 1,49	1,49
			1,70	1,28
			1,66	1,46

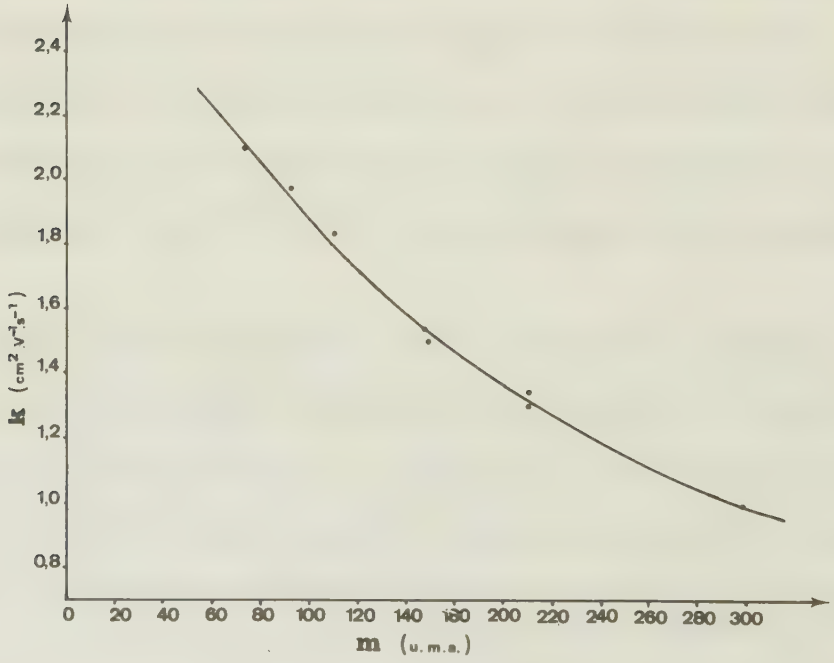


Figure 43 : Courbe reliant la mobilité k des ions à leur masse m tracée à partir des résultats expérimentaux de Huertas [31].

TABLEAU - XVII -

k observé $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	2,28	2,21	2,12	2,05	2,00	1,92	1,86	1,80	1,74	1,70	1,66	1,60	1,55	1,49	1,46	1,38	1,28	1,22	0,98
m déterminée à l'aide de la Fig. 43	56	64	73		84	95	102	109	117	122	128	138	144	157	162	176	199	214	
$H^+(H_2O)_n$ $3 \leqslant n \leqslant 9$	55		73			91		109			127		145		163	181	199	217	
$NO^+(H_2O)_n$ $1 \leqslant n \leqslant 6$		64			82		100		118			136		154					
$NO_2^+(H_2O)_n$ $2 < n < 7$		66			84		102		120			138		156					

Masses attribuées aux valeurs fixes de la mobilité des ions positifs dans l'air reconstitué comparées aux masses des hydrates susceptibles d'être trouvés dans l'air.

$NO^+ (H_2O)_n$, $NO_2^+ (H_2O)_n$, $H^+ (H_2O)_n$. On voit que les différentes mobilités observées semblent correspondre à $H^+ (H_2O)_n$ ($3 \leqslant n \leqslant 12$) et $NO^+ (H_2O)_n$ ($1 \leqslant n \leqslant 6$) ou $NO_2^+ (H_2O)_n$ ($2 < n < 7$), à l'exception de $k = 2{,}05$ cm^2 V^{-1} s^{-1}, $k = 1{,}70$ et $k = 0{,}98$ cm^2 V^{-1} s^{-1}. Cette interprétation doit être considérée sous toute réserve ; en effet, les masses n'ont pas été mesurées mais déduites d'une interpolation graphique.

Des agglomérats du type :

$H^+ (H_2O)_n$ $\quad (3 < n < 8)$

$NO^+ (H_2O)_n$ $\quad (0 < n < 2)$

$NO_2^+ (H_2O)_n$ $\quad (0 < n < 4)$

ont été détectés dans l'air à pression atmosphérique par Shahin [58][59] pour des hygrométries comprises entre 300 et 6 500 ppm pour $H^+ (H_2O)_n$ et entre 170 et 400 ppm pour $NO^+ (H_2O)_n$ et $NO_2^+ (H_2O)_n$.

Les valeurs de $(\frac{E_m}{p})_c$ correspondant à la disparition des ions de mobilité fixe sont inférieures à ce que laisse prévoir le calcul, on devrait avoir $(\frac{E_m}{p})_c > 3$ V cm^{-1} torr^{-1} et on observe $0{,}25 < (\frac{E_m}{p})_c < 2$. On donne, dans le tableau XVIII, les valeurs de $(\frac{E_m}{p})_c$ pour différentes valeurs de la mobilité.

Pour une valeur donnée de k, il apparaît que $(\frac{E_m}{p})_c$ est lié à l'hygrométrie et diminue quand celle-ci augmente.

3) Conclusion

Qu'il s'agisse des ions du spectre discret ou des ions du spectre continu, on observe donc des valeurs de $(\frac{E}{p})_c$ bien inférieures à ce que l'on pourrait théoriquement prévoir.

TABLEAU - XVIII -

k $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$	$(E_m/p)_c$ $V\ cm^{-1}\ torr^{-1}$	Hygrométrie ppm
1,92	> 2	3
	1,05	700
1,85	1,45	700
	0,26	1 800
1,80	0,55	1 500
	0,46	1 800
	0,4	2 300
1,70	1,15	1 500
	1,1	1 800
	0,82	2 300
	0,32	4 500
1,60	1,38	2 300
	0,77	4 500
1,50	1,12	4 500
	0,85	8 500
1,30	1,05	13 000
	0,97	15 000

Variation, en fonction de l'hygrométrie et pour différentes valeurs fixes de k, de $(\frac{E_m}{p})_c$ observé dans les expériences $k = f(E_m)$ effectuées dans l'air reconstitué.

Il faut bien remarquer que ces ions ont d'abord traversé l'espace d'évolution où le champ est maintenu constant et relativement faible ($\zeta = 24.10^{-3}$ cm^2 V^{-1} , E $\simeq$ 100 V cm^{-1} , $\frac{E}{p} \simeq 0{,}13$ V cm^{-1} torr^{-1}), donc pour une hygrométrie donnée, lorsqu'on augmente E_m, l'ion de mobilité k est toujours en contact avec le gaz pendant le temps $\frac{1}{k} \frac{x}{E} = \frac{1}{k} \zeta$ (pour k = 2 cm^2 V^{-1} s^{-1} , on a τ = 12 ms). Ce temps est supérieur au temps de dérive Δt des ions dans l'espace de mesure et la variation de Δt due à la variation du champ de dérive E_m ne devrait pas affecter leur mobilité. De plus, en raison du fait que, sur la plaque collectrice, on observe un pic peu déformé, la modification de mobilité doit se faire dans l'espace de mesure et pendant un temps court devant Δt ; le passage d'une zone où $\frac{E}{p}$ est faible (espace d'évolution) à une zone où $\frac{E}{p}$ est élevé (espace de mesure) semble alors la seule cause de modification de la mobilité.

Dans le cas d'ions polymoléculaires $A^+ (H_2O)_n$, on pourrait penser que l'augmentation de $\frac{E}{p}$, correspondant à une augmentation d'énergie de l'ion devrait conduire à des ruptures de liaisons et, par là, à une diminution de masse, donc à une augmentation de mobilité. Nous avons bien observé quelques cas d'augmentation de k avec $\frac{E_m}{p}$, mais ce n'est pas la règle générale et on observe plutôt une diminution de k qui semble parfois suivre des lois $k \propto (\frac{E_m}{p})^{-1/2}$ (Fig. 40 et 41).

La diminution de $(\frac{E_m}{p})_c$ avec l'hygrométrie (tableau XVIII) fait penser au rôle important que doit jouer le nombre de collisions par unité de temps ν ; ν est constant dans la théorie classique de la mobilité, il augmente avec $(\frac{E}{p})$ dans la théorie de Wannier. Il faudrait alors penser que les ions que nous observons suivent effectivement la loi de Wannier, leur mobilité décroissant avec $\frac{E_m}{p}$ sans que leur nature en soit affectée et, le nombre de collision augmentant,

qu'ils peuvent fixer une molécule supplémentaire, changeant alors de nature et se retrouvant dans un état où leur nouvelle mobilité, inférieure à la précédente, n'est pas encore affectée par $\frac{E_m}{p}$.

Nous ne pouvons émettre que des suppositions ; seule une mesure de la masse des ions permettrait de connaître la nature exacte des ions observés et de savoir si la composition des ions reste inchangée quand leur mobilité décroît.

C O N C L U S I O N

L'étude entreprise dans ce travail nous a permis de préciser la variation de la mobilité des ions en fonction du temps d'évolution τ dans l'air atmosphérique : existence d'une mobilité limite pour le spectre discret dans l'intervalle de temps étudié, diminution quand τ augmente de la mobilité des ions du spectre continu suivant une loi expérimentale qui peut permettre de définir les variations de la probabilité de fixation d'une molécule d'impureté sur ces ions. Le fait qu'on observe la nucléation pour des teneurs en vapeur d'eau bien inférieures à la saturation laisse penser qu'il doit se trouver dans l'air une impureté à très faible tension de vapeur qui favorise la formation de noyaux.

Dans le cas des mesures effectuées sur les gaz purs, en comparant nos résultats aux valeurs de la mobilité d'ions de masse identifiée, nous avons trouvé que, pour de faibles valeurs du temps d'évolution τ et de l'hygrométrie p, les ions du spectre discret étaient les ions atomiques ou moléculaires du gaz porteur alors que, lorsque τ ou p augmentent, ces ions sont remplacés par des hydrates dont certains sont particulièrement stables. En ce qui concerne les ions du spectre continu, on a observé, en fonction de l'hygrométrie et du paramètre de vieillissement, une variation en accord avec nos observations sur l'air atmosphérique et qui obéit à la même loi expérimentale ; il est également nécessaire de faire appel à la présence d'une impureté gazeuse autre que la vapeur d'eau pour expliquer le développement de ces ions.

De plus on a vu que, contrairement à ce que l'on aurait pu penser, la mobilité des ions observés semble très sensible au champ de mesure E_m. Alors que, pour les valeurs expérimentales de E_m considérées, la mobilité k devrait être constante quand E_m augmente, on observe une diminution de k qui paraît obéir à la loi $k \propto E_m^{-1/2}$ établie par Wannier pour des valeurs du champ très supérieures aux notres.

Pour confirmer les résultats précédents et voir dans quelle mesure la nature des ions reste inchangée quand leur mobilité varie sous l'effet du champ et pour développer notre étude sur les ions des spectres discret et continu, nous nous proposons d'entreprendre au laboratoire la réalisation d'un ensemble groupant spectrométrie de masse et mesure de la mobilité à pression atmosphérique. Ceci devant permettre également d'étudier la formation d'agglomérats et de préciser le rôle des ions dans la nucléation.

B I B L I O G R A P H I E

1) L. B. LOEB, Recent advances in basic processes of gaseous electronics (Physics Dept. of University of California, Berkeley, 1973)

2) E. W. Mc DANIEL, Collision phenomena in ionized gases, (John Wiley and Sons, New York 1964)

3) L. B. LOEB, Basic processes of gaseous electronics, (University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1960)

4) G. H. WANNIER, Bell System Tech. J., 32, 170, (1953)

5) P. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys., 5, 245, (1905)

6) H. R. HASSE, Phil. Mag., 1, 139, (1926)

7) L. M. CHANIN, M. A. BIONDI, Phys. Rev. 106, 473, (1957)

8) A. M. TYNDALL, The mobility of positive ions in gases (Cambridge University Press, Cambridge 1938)

9) E. A. MASON, H. W. SCHAMP, Ann. of Phys., 4, 233, (1958)

10) P. L. PATTERSON, J. Chem. Phys., 56, 39, (1972)

11) D. I. CAROLL, E. A. MASON, A. S. M. S. Meeting Atlanta (Mai 1971)

12) F. W. KARASEK, M. J. COHEN, A. S. M. S. Meeting Atlanta (Mai 1971)

13) W. D. KILPATRICK, A. S. M. S. Meeting Atlanta (Mai 1971)

14) E. A. MASON, H. O'HARA, F. J. SMITH, J. Phys. B, 5, 169, (1972)

15) J. A. HORNBECK, Phys. Rev. 84, 615, (1951)

16) R. N. VARNEY, Phys. Rev. 88, 362, (1952)

17) J. H. MITCHELL, K. E. W. RIDLER, Proc. Roy. Soc. A 146, 911, (1934)

18) V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Faraday Soc. 25, 253, (1929)

19) A. BLANC, J. Phys. 7, 825, (1908)

20) S. BLOOM, H. MARGENAU, Phys. Rev. 85, 4, (1952)

21) J. J. THOMSON, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, (Cambridge University Press, Cambridge 1888)

22) M. VOLMER, A. WEBER, Z. Phys. Chem. 119, 277, (1926)

23) D. R. WHITE, Phil. Doctorat in Engineering Physics, University of Missouri-Rolla, (1970)

24) A. M. TYNDALL, C. F. POWELL, Proc. Roy. Soc. A 129, 162, (1930)

25) L. M. CHANIN, M. A. BIONDI, P. R. 94, 910, (1954)

26) J. L. PACK, A. V. PHELPS, P. R. 121, 798, (1961)

27) M. CABANE, Thèse de Doctorat 3ème cycle, Géophysique, Paris (1969)

28) J. AUVRAY, Thèse de Doctorat d'Etat, Electronique, Paris (1969)

29) F. BILLARD, J. BRICARD, M. CABANE, I. WILLMANNS, C. R. Acad. Sci. Paris 267, 112, (1967)

30) J. BRICARD, M. CABANE, G. MADELAINE, Study of the mobility of small ions in air, Planetary Electrodynamics, Ed. : S. C. Coroniti, p. 243-248, Vol. 1, (Gordon and Breach, New York, 1970)

31) M. L. HUERTAS, Thèse de Doctorat d'Etat, Physique Atomique, Toulouse (1972)

32) M. MIZAKI, M. OHTAGAKI, I. KANAZAWA, Pure and Applied Geoph. 100, 133, (1972)

33) H. ISRAEL, Atmosphärische Elektrizität, (Geest und Portig, Leipzig 1957), Traduction : Atmospheric Electricity (National Science Foundation, Washington 1970)

34) W. A. HOPPEL, J. H. KRAAKEVIK, J. Atmos. Sci. 22, 509, (1965)

35) R. SAGALYN, Production and removal of small ions and charged nuclei over the atlantic ocean, Recent Advances in Atmospheric Electricity, Ed. : L. G. Smith, p. 20-41, (Pergamon Press, Oxford 1958)

36) M. MIZAKI, I. KANAZAWA, Some features of the dynamic spectrum of atmospheric ions, Planetary Electrodynamics, Ed. : S. C. Coroniti, p. 249-255, Vol. 1, (Gordon and Breach, New York, 1970)

37) K. S. AGARWALA, Indian J. of Meteorology and Geophysics, 2, 63, (1951)

38) K. L. SHERMAN, Terr. Mag. 42, 371, (1937)

39) C. S. KIANG, D. STAUFFER, Faraday Div. Symposium "Fogs and Smokes", Atlanta, (Mars 1973)

40) N. A. FUCHS, Evaporation and droplet growth in gaseous media, (Pergamon Press, 1959)

41) A. G. AMELIN, Theory of fog condensation, (Israel program for scientific translations, Jerusalem 1967)

42) J. T. MOSELEY, R. M. SNUGGS, D. W. MARTIN, E. W. Mc DANIEL, Phys. Rev. 178, 240, (1969)

43) G. E. KELLER, D. W. MARTIN, E. W. Mc DANIEL, Phys. Rev. 140, 1 535, (1965)

44) D. W. MARTIN, E. S. BARNES, G. E. KELLER, D. S. HARMER, E. W. Mc DANIEL, Proceedings of the Sixth International Conference on Ionization Phenomena in Gases, (Paris 1963)

45) K. B. Mc AFEE, D. SIPLER, D. EDELSON, Phys. Rev. 160, 130, (1967)

46) C. E. YOUNG, D. EDELSON, W. E. FALCONER, J. Chem. Phys. 53, 4 295, (1970)

47) M. A. BIONDI, C. M. CHANIN, Phys. Rev. 106, 473, (1957)

48) G. SINOTT, D. E. GOLDEN, R. N. VARNEY, Phys. Rev. 170, 272, (1968)

49) R. M. SNUGGS, D. J. VOLZ, J. K. SCHUMMERS, D. W. MARTIN, E. W. Mc DANIEL, Phys. Rev. A 3, 477, (1971)

50) R. N. VARNEY, Phys. Rev. A 2, 370, (1970)

51) E. C. BEATY, Proceedings of the Fifth International Conference on Ionization Phenomena in Gases, Munich 1961, (North Holland, Amsterdam 1962)

52) J. A. SAMSON, G. L. WEISSLER, Phys. Rev. 137, 381, (1965)

53) D. I. CAROLL, E. A. MASON, Proceedings of the Nineteenth Annual Conference on Mass Spectrometry (Atlanta 1972)

54) L. G. Mc KNIGHT, Phys. Rev. A 2, 762, (1970)

55) L. HARRISON, J. L. MORUZZI, J. Phys. D 5, 1 239, (1972)

56) D. J. VOLZ, J. H. SCHUMMERS, R. D. LASER, D. W. MARTIN, E. W. Mc DANIEL, Phys. Rev. A 4, 1 106, (1971)

57) J. BRICARD, M. CABANE, G. MADELAINE, D. VIGLA, J. Colloïd Interface Sci. 39, 42, (1972)

58) M. M. SHAHIN, J. Chem. Phys. 45, 2 600, (1966)

59) L. B. LOEB, Adv. in Geoph. 13, 223, (1969)

Manuscrit reçu le 26 avril 1974

Vu et approuvé
Paris, le 3 janvier 1974

Le Président de l'Université
de PARIS VI